Die Zustandsglei... der Gase und Flüssigkeiten und die ...

Johannes Petrus Kuenen

DIE WISSENSCHAFT

SAMMLUNG
NATURWISSENSCHAFTLICHER UND MATHEMATISCHER
MONOGRAPHIEN

ZWANZIGSTES HEFT

DIE ZUSTANDSGLEICHUNG

DER

GASE UND FLÜSSIGKEITEN UND DIE
KONTINUITÄTSTHEORIE

VON

PROFESSOR DR. J. P. KUENEN
IN LEIDEN

MIT 9 EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN

BRAUNSCHWEIG
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN
1907

Alexander Ziwet

DIE

ZUSTANDSGLEICHUNG

DER

GASE UND FLÜSSIGKEITEN UND DIE KONTINUITÄTSTHEORIE

VON

PROFESSOR DR. J. P. KUENEN
IN LEIDEN

MIT 9 EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN

BRAUNSCHWEIG
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN
1907

Published May 22, 1907.

VORWORT.

Die Publikation einer Monographie über die Zustandsgleichung bedarf eigentlich keiner Rechtfertigung. Man mag über die Richtigkeit der van der Waalsschen Voraussetzungen und sogar über den Wert der molekularen Theorie im allgemeinen denken wie man will, an der Nützlichkeit der von van der Waals aufgestellten Gleichung kann nicht gezweifelt werden. Dieselbe liefert ein in qualitativer Hinsicht überraschend vollständiges Bild von dem Verhalten von Gasen und Flüssigkeiten: das Bild ist der Wirklichkeit so ähnlich, daß der Molekulartheoretiker einerseits berechtigt ist, in dieser Tatsache einen Beweis für die Richtigkeit der molekularen Theorie zu erblicken, und zu schließen, daß „die Gleichung in ihren Grundzügen kaum je durch eine völlig verschiedene ersetzbar sein wird“ (Boltzmann); andererseits drängt sich ihm die Frage auf, wodurch die quantitative Nichtübereinstimmung zu erklären sei. Aus den neuesten Untersuchungen tritt nun immer deutlicher der Umstand hervor, daß die Abweichungen um so kleiner sind, je einfacher der Atombau des Moleküls ist. Die nähere Bestimmung der Isothermen und der Verflüssigungsgrößen bei den kondensierten Gasen und speziell bei den einatomigen Stoffen wird hier hoffentlich weitere Aufklärung bringen. In dieser Richtung ist die Untersuchung noch bei weitem nicht als abgeschlossen zu betrachten. Sowohl hier wie bei den übrigen mit der Zustandsgleichung zusammen-

hängenden Problemen hat der Verfasser versucht, die gegenwärtigen Kenntnisse möglichst vollständig zusammenzustellen und zugleich auf die übrigbleibenden Lücken das volle Licht fallen zu lassen. Nur dann kann eine Zusammenfassung, wie sie diese Sammlung von Monographien beabsichtigt, auch zur Vermehrung unserer Kenntnisse mittelbar das ihrige beitragen.

Aus dem Bestehen einer Zustandsgleichung folgt a fortiori die Richtigkeit der allgemeineren Kontinuitätstheorie, umgekehrt stellt Zweifel an der letzteren zugleich die Möglichkeit einer Zustandsgleichung in Frage. Angesichts dieses nahen Zusammenhanges ist auch ein Kapitel der vermeintlichen Unrichtigkeit der Andrewsschen Theorie gewidmet. Daß dort etwas polemisch verfahren ist, wird man dem Verfasser wohl nicht übelnehmen.

Der Verfasser ist Herrn Dr. Schönhuber in Würzburg für seine gewissenhafte Korrektur zu großem Dank verpflichtet.

Dundee-Leiden, im April 1907.

J. P. Kuenen.

INHALTSVERZEICHNIS.

Neuntes Kapitel.

Zehntes Kapitel.

Elftes Kapitel.

Zwölftes Kapitel.

Erstes Kapitel.

Kondensationserscheinungen und Kontinuitätsprinzip.

Die Untersuchungen, welche darauf zielten, den Zusammenhang zwischen Gas und Flüssigkeit zu erforschen, erreichten ihren Höhepunkt in der von Th. Andrews 1869 veröffentlichten Arbeit [1]) über die Kondensationserscheinungen bei Kohlensäure. Das Problem war durch seine Vorgänger von beiden Seiten angegriffen worden: einerseits hatte man sich bemüht, nachdem zuerst 1787 van Marum und Paets van Troostwyk ein Gas, Ammoniakgas, durch Kompression und 1800 Guyton de Morveau das nämliche Gas durch Abkühlung verflüssigt hatten, auch die anderen bekannten Gase im flüssigen Zustande zu erhalten, und Faraday, der die ausführlichsten Untersuchungen [2]) über diesen Gegenstand angestellt und viele neue Gase kondensiert hatte, vermutete schon, daß auch die noch übrigbleibenden verflüssigt werden könnten, wenn man nur die Temperatur genügend erniedrigen würde.

Andererseits prüfte Cagniard de la Tour [3]) die Beständigkeit des flüssigen Zustandes bei hohen Temperaturen, indem er Flüssigkeiten, wie Alkohol und Äther, in geschlossenen Röhrchen stark erhitzte: auf diese Weise entdeckte er, daß unter solchen Umständen die Flüssigkeiten sich fortwährend ausdehnen und folglich leichter werden, bis bei einer bestimmten Temperatur, welche für

---

[1]) Th. Andrews, Phil. Trans. R. S. L. **159**, 575 (1869); Pogg. Ann., Erg.-Bd. V, S. 64 (1871); Phil. Trans. R. S. L. **166**, 421 (1876); Phil. Mag. (5) 1, 57 (1876).

[2]) M. Faraday, Phil. Trans. R. S. L. **113**, 160, 189 (1823); **135**, 155 (1845).

[3]) Cagniard de la Tour, Ann. chim. Phys. (2), **21**, 127, 178 (1822); **22**, 140 (1823).

jede Flüssigkeit verschieden ist, die Oberfläche der Flüssigkeit plötzlich verschwindet, so daß nur noch eine homogene, ganz durchsichtige Masse im Rohre zu erkennen ist, woraus sich bei Abkühlung die Flüssigkeit wieder, zunächst als Nebel und dann in Tropfenform, absetzt. Bei dieser sogenannten kritischen Temperatur nimmt die Flüssigkeit nach seiner Auffassung vollständig Dampfform an und bei höheren Temperaturen ist überhaupt nur der Dampf- oder Gaszustand möglich.

Obwohl schon Faraday die Wichtigkeit des von Cagniard de la Tour entdeckten Phänomens richtig erkannte und daraus für die Verflüssigung von Gasen wichtige Schlüsse zu ziehen wußte [1]), so blieb es doch Andrews vorbehalten, die fraglichen Erscheinungen in ein einziges Schema zusammenzubringen und ihren Zusammenhang vollständig klarzulegen, als es ihm gelang, alle diese Erscheinungen bei einer einzigen Substanz, Kohlensäure, hervorzurufen.

Für die graphische Darstellung seiner Beobachtungen wählte Andrews das Druck-Volum-Diagramm, indem er den jeweiligen Zustand der Substanz bei konstanter Temperatur durch sogenannte isothermische Kurven darstellte; seine Figur ist in Fig. 1 reproduziert.

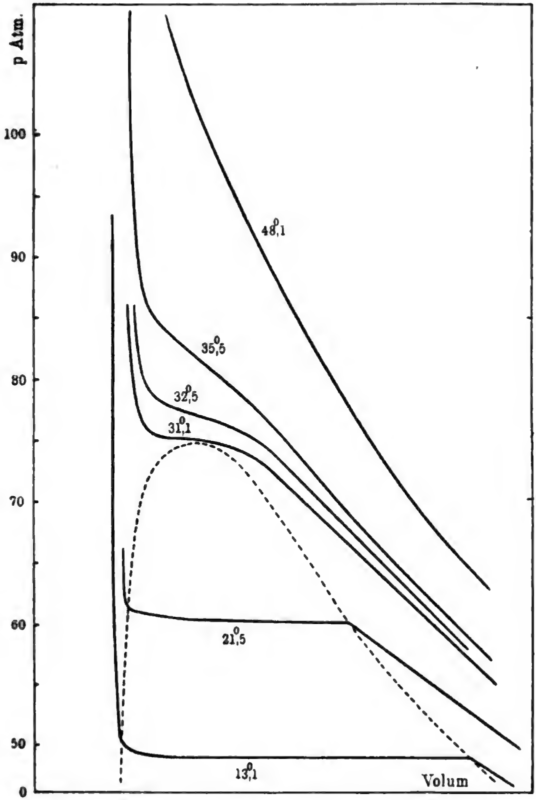
In dem von Andrews angewandten Apparate war die Kohlensäure über Quecksilber in einem oben geschlossenen Glasrohre enthalten und konnte dort bis zu hohen, an einem Luftmanometer zu messenden Drucken komprimiert werden, während die Temperatur mittels eines Wassermantels reguliert wurde.

Aus den Untersuchungen von Faraday und anderen war bekannt, daß die Kohlensäure bei normaler Temperatur durch Kompression verflüssigt werden konnte; dasselbe zeigte sich auch bei Andrews. Wurde jedoch die Kompression bei etwas höherer Temperatur vorgenommen, beispielsweise bei 35° C und 48° C, so konnte keine Verflüssigung beobachtet werden, wie weit die Kom-

[1]) Daß Faraday 1845, als er seine letzte Arbeit (Phil. Trans. R. S. London, 1845, S. 155 bis 177) über die Verflüssigung von Gasen veröffentlichte, über die Bedeutung des kritischen Punktes noch nicht ganz im klaren war, erhellt aus folgender Bemerkung (l. c. p. 171): „At this temperature or one a little higher it is not likely that any increase of pressure, except perhaps one exceedingly great, would convert the gas into the liquid.“

pression auch fortgesetzt wurde. Die betreffenden Isothermen zeigen eine diesem Unterschiede entsprechende verschiedene Ge-

Fig. 1.



stalt. Bei Temperaturen, bei denen sich keine Flüssigkeit mehr bildet, ist die Isotherme eine allmählich von rechts nach links

aufsteigende Kurve ohne scharfe Richtungsänderungen; dagegen gibt es z. B. bei 13,1^0 oder 21,5^0 in den Isothermen zwei deutliche Richtungsänderungen: die eine findet im Momente statt, in welchem bei Kompression die erste Spur von Flüssigkeit sich bildet; die Kurve wird hier plötzlich horizontal, der X-Achse parallel, d. h. der Druck wird konstant. Dieser konstante Druck heißt der Dampfdruck bei der gegebenen Temperatur. Wird die Verflüssigung fortgesetzt, so bleibt dieser Druck konstant, bis eben alles flüssig ist: dann findet eine zweite plötzliche Änderung der Richtung statt und der Druck steigt jetzt schnell nach oben. Das Volum der Substanz beim Anfang der Kondensation ist offenbar das Volum des gesättigten Dampfes bei der betreffenden Temperatur, das Volum im zweiten erwähnten Punkte das Volum der Flüssigkeit unter dem Dampfdrucke. Ist das Gewicht der Substanz, die sich in den Röhren befindet, bekannt, dann lassen sich die genannten Volumina unmittelbar auf die Gewichtseinheit oder jede andere zu wählende Einheit umrechnen.

Das Diagramm läßt weiter deutlich sehen, wie bei allmählicher Temperaturänderung die eine Art von Isotherme in die andere übergeht. Von niedriger Temperatur ausgehend zeigt die Figur, wie einerseits die Flüssigkeit sich regelmäßig ausdehnt und andererseits das Volum des gesättigten Dampfes immer kleiner wird. Die Reihe der beiden fraglichen Punkte läßt sich durch eine Kurve — Grenz- oder Sättigungskurve — vereinigen. Es wird dann einen Moment geben, in welchem die beiden der nämlichen Temperatur zugehörigen Punkte zusammenfallen, wo also die Grenzkurve einen höchsten Punkt erreicht; bei der hierzu gehörigen Temperatur haben offenbar die Flüssigkeit und der gesättigte Dampf das gleiche Volumen, d. h. die gleiche Dichtigkeit, sie sind identisch geworden; man sieht in dem Rohre die Oberfläche der Flüssigkeit verschwinden und daher den Cagniard de la Tourschen Zustand eintreten. Dieser Punkt heißt, wie schon bemerkt, der kritische Punkt und es entsprechen diesem Punkte eine bestimmte kritische Temperatur, ein bestimmter kritischer Druck und ein bestimmtes kritisches Volumen. Hier findet offenbar der Übergang zwischen den beiden Arten von Isothermen statt: von einer Spaltung der Substanz in zwei Phasen, Flüssigkeit und Dampf, kann nur im Sättigungsgebiete, also bei Temperaturen unterhalb der kritischen, die Rede sein.

Die ursprüngliche Auffassung des kritischen Zustandes, nach der die Flüssigkeit dort plötzlich ganz in Dampf übergehe und die zur Bezeichnung der kritischen Temperatur als absolute Siedetemperatur oder Ähnliches führte, ist augenscheinlich einseitig und deshalb irreführend: die Flüssigkeit verschwindet, weil jeder Unterschied zwischen ihr und dem Dampf aufhört, nicht weil sie in Dampf übergeht.

Die Isothermen oberhalb des kritischen Punktes zeigen anfangs noch ein Kurvenstück, dessen Neigung gegen die X-Achse sehr gering ist, aber je höher die Temperatur, desto mehr verschwindet dieses Stück und die Gestalt der Isotherme nähert sich allmählich derjenigen, welche für die sogenannten permanenten Gase, d. h. Substanzen weit oberhalb ihrer kritischen Temperatur, charakteristisch ist, nämlich der gleichseitigen Hyperbel, entsprechend dem Boyleschen Gesetze ($pv = const.$).[1]

Kontinuierlicher Übergang zwischen Dampf und Flüssigkeit.

Andrews hat auf die Tatsache hingewiesen, daß es sich als möglich erweist, eine Flüssigkeit auf kontinuierliche Weise in Dampf überzuführen und umgekehrt. Die Punkte auf der Grenzkurve zur Linken vom kritischen Punkte stellen den flüssigen Zustand, die auf der anderen Seite den Dampfzustand dar. Man gehe nun von dem flüssigen Zustande, d. h. also von einem Punkte auf der linken Hälfte der Grenzkurve, aus und erwärme die Substanz; man kann dann die Verdampfung verhindern, indem man den Druck zugleich genügend erhöht, um denselben bei jeder Temperatur oberhalb des Dampfdruckes zu erhalten. Der Zustand der Substanz wird sich dann einer gewissen Kurve entlang, welche fortwährend zur linken Seite der Grenzkurve verbleibt, ändern. Wenn die Temperatur über die kritische gestiegen ist, läßt man die Substanz sich ausdehnen bis zu einem das kritische übersteigenden Volumen und dann läßt man die Substanz sich abkühlen, bis ein Zustand auf der rechten Seite der Grenzkurve erreicht ist: die Substanz ist jetzt in Dampfform und doch hat auf dem ganzen Wege keine sichtbare Verdampfung stattgefunden. Damit ist also der fragliche kontinuierliche Übergang realisiert. Der umgekehrte Prozeß: kontinuierliche Verflüssigung ohne Tropfenbildung, ist natürlich auf gleiche Weise durchführbar.

Es spricht aus obigen Tatsachen ein sehr enger Zusammenhang zwischen den flüssigen und dampfförmigen Aggregatzuständen, ein Zusammenhang, welcher beispielsweise zwischen den kristallinisch festen und flüssigen Zuständen nicht zu bestehen scheint; beide sind Repräsentanten eines einzigen — des sogenannten fluiden — Zustandes. Von einem spezifischen Unterschied zwischen Flüssigkeit und Dampf oder Gas kann also nicht die Rede sein und die geläufigen Definitionen dieser beiden Zustände, welchen man noch gelegentlich begegnet, nach denen ein solcher Unterschied bestehen sollte, sind wissenschaftlich nicht haltbar. Dieser Unterschied würde darin bestehen, daß ein Gas oder Dampf den ihm zur Verfügung stehenden Raum ganz auszufüllen strebt, während eine Flüssigkeit keine solche Tendenz zeigen sollte. In der Tat führt eine oberflächliche Beobachtung des Verhaltens von Flüssigkeiten in offenen Gefäßen zu dieser Auffassung, aber eine genauere Betrachtung zeigt, daß der scheinbare Mangel an Ausdehnungskraft bei Flüssigkeiten teilweise der Schwerkraft zuzuschreiben ist, welche der dichteren Phase — Flüssigkeit — immer die tiefere Lage im verfüglichen Raume zuweist, teilweise dem äußeren, ihren eigenen Dampfdruck weit übersteigenden Luftdruck und der sehr langsamen Diffusion, welche die Verdampfung verzögert. Wird die Flüssigkeit in ein Vakuum eingeführt, so zeigt sich ihr Druck unmittelbar in rapider Ausdehnung und Verdampfung, und diese letztere dauert an, bis der ganze Raum mit Flüssigkeit und Dampf erfüllt ist; könnte man die Substanz noch der Einwirkung der Schwere entziehen, so würden sich die beiden Phasen tropfenweise mengen und bliebe also nur noch der Unterschied der Dichtigkeiten übrig. Dieser Unterschied hat natürlich unmittelbar den anderen zur Folge, daß Volumvermehrung immer Vermehrung des leichteren Zustandes — Dampfes — auf Kosten des dichteren — Flüssigkeit — mit sich führt und umgekehrt.

Es wird nun auch sofort einleuchten, daß man eigentlich nimmer von Flüssigkeit und Dampf reden sollte, ausgenommen in jenen Fällen, wo sich beide zusammen miteinander im Gleichgewicht vorfinden, wo es offenbar angezeigt ist, den beiden Phasen zur Unterscheidung besondere Namen beizulegen; aber sobald der Dampf ungesättigt oder der Druck auf der Flüssigkeit höher als der Dampfdruck ist, besteht kein Unterschied, welcher aus sich selbst diese verschiedene Benennung rechtfertigt. Gewöhnlich wird

jedoch ein Unterschied zwischen Gas, Dampf und Flüssigkeit angenommen, welcher naturgemäß ein gewissermaßen willkürlicher ist; als Scheidungslinie zwischen Gas und Nicht-Gas betrachtet man dann die Isotherme, welche durch den kritischen Punkt geht, die „kritische Isotherme": die Substanz wird also oberhalb ihrer kritischen Temperatur ein Gas genannt, auf ein wie kleines Volum sie auch komprimiert sein mag. Weiter nennt man alle Zustände zur Rechten der Sättigungskurve Dampf, diejenigen zur Linken Flüssigkeit. Es ist nach dem oben gesagten wohl nicht nötig, die offenbare Willkür von dergleichen Definitionen ausführlich darzutun: man könnte z. B. mit gleichem Rechte die durch den kritischen Punkt der X-Achse parallel gezogene Gerade, die sogenannte kritische Isobare, statt die kritische Isotherme als die Scheidungslinie zwischen Gas und Nicht-Gas festsetzen. Die besonderen kritischen Eigenschaften gehören ja nur dem kritischen Punkte selbst zu und die kritische Isotherme unterscheidet sich in ihren übrigen Punkten keineswegs von anderen Isothermen. Man muß sich über diese Verhältnisse ein für alle Mal ganz klar sein, um sich von dergleichen herkömmlichen Definitionen nicht irreführen zu lassen.

Wie schon 1871 von James Thomson [1]) vermutet wurde, kommt der Kontinuitätstheorie eine noch allgemeinere Bedeutung zu, als aus den Versuchen von Andrews allein zu schließen wäre. Wir könnten diese Verallgemeinerung der Theorie schon hier besprechen, ziehen es aber in Anbetracht des in diesem Buche behandelten Gegenstandes vor, uns bei dieser Entwickelung der Zustandsgleichung zu bedienen und besprechen also zunächst die Bedeutung und Herleitung der von van der Waals erhaltenen Gleichung.

Die aus den Versuchen hervorgehende Möglichkeit einer kontinuierlichen Transformation von Flüssigkeit und Gas legt den Gedanken nahe, daß diese Kontinuität sich auch in der Beziehung zwischen Druck, Volum und Temperatur für die beiden fluiden Zustände zeigen muß.

Man nennt eine solche Beziehung eine charakteristische oder Zustandsgleichung. Natürlich läßt es sich von vornherein nicht sagen, ob es möglich sein wird, diese Beziehung mittels einer

[1]) J. Thomson, Proc. R. S. L. 20, 1 (1871).

einzigen Gleichung zum Ausdruck zu bringen: vielleicht sind mehrere Gleichungen erforderlich, welche sich nicht in eine einzige vereinfachen lassen. Jedenfalls darf man aber erwarten, daß diese Gleichungen bei dem allmählichen Übergang zwischen Gas und Flüssigkeit nirgend eine Diskontinuität enthalten werden.

Bei Versuchen, eine Zustandsgleichung zu erhalten, kann man entweder in rein empirischer Weise vorgehen, wie es van der Waals Vorgänger gewöhnlich taten, oder man kann von theoretischen Erwägungen ausgehen; dabei hat man die Wahl zwischen der kinetischen Theorie und der Thermodynamik. Nun kann jedoch letztere niemals ohne Heranziehen von Versuchsergebnissen die fragliche Beziehung zwischen p, v und T liefern [1]): die aus ihr hervorgehenden Gleichungen verknüpfen immer jene Größen mit thermischen, wie die innere Energie. Wiewohl wir bei der Anwendung der Zustandsgleichung fortwährend von thermodynamischen Beziehungen Gebrauch machen wollen, so werden wir bei der Herleitung der Gleichung den von van der Waals mit so außerordentlichem Erfolge betretenen Weg der rein kinetischen Theorie verfolgen.

Zweites Kapitel.

Kinetische Theorie idealer Gase [2]).

Die van der Waalssche Theorie dankt ihre Entstehung dem Wunsche, das gegenseitige Verhalten von Gas oder Dampf und Flüssigkeit bei Änderungen von Temperatur und Volum aus Molekularbetrachtungen zu erklären. Die kinetische Molekulartheorie, wiewohl historisch schon sehr alt, erhielt ihre wissenschaftliche Begründung erst durch die Entdeckung der Äquivalenz von Wärme und Energie. Erhitzt oder kühlt man eine Substanz, d. h. führt man Wärme in dieselbe hinein oder entnimmt ihr Wärme, so heißt

---

[1]) Vgl. eine ausführliche Besprechung von Ph. Kohnstamm [Journ. de chim. phys. 3, 665 (1905)].

[2]) O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase; Breslau 1895, 1899. L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie; Leipzig 1896, 1898.

das nach der mechanischen Wärmetheorie: man vermehrt oder vermindert die Energie, welche in der Substanz enthalten ist. Bald entwickelte sich die Ansicht, daß diese Energie ganz oder großenteils den Bewegungen der kleinsten Teilchen — Moleküle — zuzuschreiben wäre, und man versuchte danach die Eigenschaften der Substanzen aus den Molekularbewegungen zu erklären. So entstand die kinetische Theorie; zunächst wendete man sich zu den Gasen, bei denen man die einfachsten Verhältnisse zu erwarten hatte, und es gelang Clausius und anderen, die Gasgesetze nach dieser Hypothese herzuleiten.

Nach der kinetischen Theorie ist der Druck eines Gases auf die Wand des dasselbe enthaltenden Gefäßes den als elastisch angenommenen Stößen der Moleküle zuzuschreiben; nach den Gesetzen der Mechanik ist dieser Druck gleich dem während einer Zeiteinheit von der Wand den stoßenden Teilchen mitgeteilten Bewegungsmomente und beim elastischen Stoße, wo die normale Geschwindigkeitskomponente einfach umkehrt, ist das fragliche Moment bei jedem Stoße das Zweifache des Bewegungsmomentes in normaler Richtung auf die Wand. Nimmt man vorläufig an, daß alle Moleküle die gleiche Geschwindigkeit u besitzen, so ergibt sich für den Druck p der Wert:

$$p = \frac{1}{3} n m u^2,$$

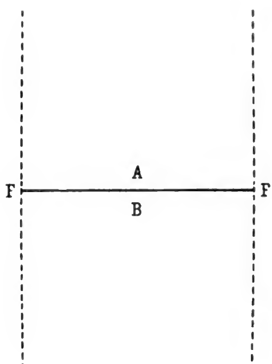
wo n die Zahl der Moleküle in der Volumeinheit des Gases und m die Masse jedes Moleküls darstellt.

Natürlich beschränkt sich der Begriff von Druck nicht auf die Wirkung, welche eine Substanz auf die äußere Wand ausübt: es kann derselbe auch auf das Innere bezogen werden. Zwei Portionen eines Stoffes, welche an irgend einer Stelle aneinander grenzen, können als aufeinander Kräfte ausübend angesehen werden. In einem festen Körper stellt man sich den Stoff als überall an benachbarte Teile drückend oder an denselben ziehend vor. In einer Flüssigkeit und mehr noch in einem Gase, wo die Moleküle sich frei durcheinander bewegen, bedient man sich zur Definition von Druck, wie beim äußeren Drucke, des Begriffes des Bewegungsmomentes. Man denkt sich dazu im Innern des Gases irgend eine kleine mathematische Flächeneinheit [1]); in beiden

[1]) H. A. Lorentz, Zeitschr. physik. Chem. 7, 36 (1891).

Richtungen fliegen durch diese Fläche die Moleküle; der Druck, den das Gas auf der einen Seite dieser Fläche, z. B. in A (Fig. 2) auf das Gas in B ausübt, ist dann gleich dem in normaler Richtung gerechneten Bewegungsmomente der in der Zeiteinheit von A nach B hindurchfliegenden Moleküle, vermindert um das in umgekehrter Richtung von B nach A transportierte Moment. Da diese beiden Summen im stationären Zustande einander gleich sein müssen, so kann man auch das Doppelte des in der einen Richtung transportierten Momentes nehmen; offenbar erhält man also auf diese Weise für den Druck im Inneren den nämlichen Wert wie für den äußeren Druck, wie es zu erwarten ist. Der so definierte Druck heißt kinetischer Druck.

Fig. 2.



Die obige Gleichung bleibt auch bestehen, wenn man die Hypothese, daß alle Moleküle sich gleich schnell bewegen, fallen läßt; daß diese Annahme gleicher Geschwindigkeit aller Moleküle der Wirklichkeit nicht entspricht, ersieht man schon daraus, daß ein Zustand gleicher Geschwindigkeiten durch die gegenseitigen Stöße der Moleküle unmittelbar gestört werden muß. Es werden im allgemeinen alle möglichen Geschwindigkeiten vorkommen können und das Gesetz dieser sogenannten Geschwindigkeitsverteilung (Maxwell) läßt sich aus den Gesetzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung herleiten. Gewisse mittlere Geschwindigkeiten kommen am häufigsten vor, und je weiter eine Geschwindigkeit von diesen Werten abweicht, desto weniger Moleküle werden dieselben in jedem Momente besitzen. Auf die nähere Betrachtung des Gesetzes wollen wir hier verzichten; nur sieht man leicht ein, daß das Gesetz für p richtig bleibt: denkt man sich die Moleküle nach ihren Geschwindigkeiten in Gruppen geteilt, so trägt jede Gruppe n' ihren eigenen Wert $\frac{1}{3} n' m u'^2$ zum Druck bei und der ganze Druck ist also gleich $\Sigma \frac{1}{3} n' m u'^2$ oder gleich

$\frac{1}{3} m \Sigma n' u'^2$, wofür auch $\frac{1}{3} m n \bar{u}^2$ gesetzt werden kann, falls unter $\bar{u}^2$ das mittlere aller vorkommenden Geschwindigkeitsquadrate verstanden wird.

Zeigen wir jetzt, daß das theoretische Ergebnis mit den experimentellen Gasgesetzen in Übereinstimmung ist; nennen wir das Volum einer Gasmasse v und die Gesamtzahl der Moleküle N, so ist $N = n \times v$ und es wird:

$$p \times v = \frac{1}{3} N m \bar{u}^2 = \frac{1}{3} M \bar{u}^2,$$

wo M die Gesamtmasse des Gases darstellt. Nun gilt für Gase das Gesetz von Boyle, nach welchem das Produkt von Druck und Volum $p \times v$ einer gegebenen Gasmasse bei konstanter Temperatur einen konstanten Wert behält; um das kinetische Gesetz damit in Einklang zu bringen, braucht nur noch angenommen zu werden, daß die Geschwindigkeiten der Moleküle u nur von der Temperatur abhängen. Zweitens gilt für Gase das weitere Gesetz, daß $p \times v$ der von -273^0 C an gezählten Temperatur, der sogenannten absoluten Temperatur, proportional ist (Gay-Lussac, Charles). Diesem Gesetze trägt man Rechnung, wenn angenommen wird, daß $\bar{u}^2$ der absoluten Temperatur proportional ist. Maxwell u. a. haben das Gesetz auch wirklich aus der kinetischen Theorie hergeleitet; man hat nämlich beweisen können, daß nur dann zwischen zwei Gasmassen Gleichgewicht herrschen kann, wenn die mittlere kinetische Energie der Moleküle in beiden Gasmassen einen gleichen Wert besitzt; diese kinetische Energie wird durch $\frac{1}{2} m \bar{u}^2$ gemessen. Andererseits erfordert nach der Definition von Temperatur Gleichgewicht auch eine gleiche Temperatur; die beiden Größen sind also einander proportional und es kann

$$\frac{1}{3} m \bar{u}^2 = r T$$

gesetzt werden, wo r eine sowohl von der Temperatur wie vom Molekulargewicht unabhängige Konstante darstellt, eine sogenannte „universelle“ Konstante. Das Gesetz läßt sich also jetzt wie folgt schreiben:

$$p \times v = N r T.$$

Diese Formel enthält nun aber noch ein weiteres Gesetz, welches von Avogadro und Ampère in Rücksicht auf chemische Eigenschaften von Gasen aufgestellt worden ist; dieses Gesetz sagt aus, daß zwei verschiedene Gase bei gleicher Temperatur

und gleichem Druck in einem gleichen Volum eine gleiche Zahl von Molekülen enthalten. Gibt man nämlich für zwei chemisch verschiedene Gase T, p und v je denselben Wert, so muß nach der Formel auch N dieselbe Zahl andeuten, da ja r eine universelle Konstante darstellt. So liefert also die kinetische Theorie sämtliche Gasgesetze in ganz natürlicher Weise.

Der numerische Wert von r läßt sich mittels der obigen Formel berechnen: man bestimme zu diesem Behufe für ein beliebiges Gas bei bestimmten Werten von p und T das Volum v und setze die gemessenen Größen in die Gleichung ein; über die Größe N, die Zahl der Moleküle, besitzen wir nur rohe Schätzungen und der Wert von r für ein Molekül ist also auch nur annäherungsweise zu berechnen; für praktische Zwecke braucht man aber letztere Größe auch nicht, da unsere Experimente nicht mit bekannten Zahlen von Molekülen, sondern mit bekannten Gasmengen angestellt werden. Es bleibt nun aber offenbar die Größe r eine universelle Konstante, wenn man dieselbe statt auf ein Molekül auf eine für alle Stoffe gleiche Zahl von Molekülen bezieht, d. h. wenn man von den verschiedenen Gasen Massen vergleicht, welche ihren Molekulargewichten proportional sind. Man nimmt für diese Masse gewöhnlich das sogenannte Gramm-Molekülgewicht oder Mol, d. h. eine Masse, deren Gewicht in Grammen durch das in der Chemie übliche Molekulargewicht dargestellt wird, beispielsweise 32 g Sauerstoff. Man setzt also für diese Normalmenge von Substanz $N = 1$ und die Gleichung wird dann einfach

$$p \times v = r\,T.$$

Das Ergebnis der Berechnung von r hängt natürlich von den angewandten Einheiten ab: das Volum v kann zum Beispiel in Kubikcentimetern oder in Litern ausgedrückt werden, der Druck p in Atmosphären, in Grammen pro Quadratcentimeter oder in absolutem Maß, Dynen pro Quadratcentimeter.

In der untenstehenden Tabelle findet man die Daten für die Berechnung der Gaskonstante r nach Beobachtungen von Leduc und Sacerdote[1]). M stellt das Molekulargewicht und m die durch Wägung gefundene Masse eines Liters in Grammen ausgedrückt bei 0° und einer Atmosphäre dar. Die nächste Kolumne

[1]) D. Berthelot, Zeitschr. f. Elektrochemie 10, 621 (1904).

enthält das aus den beiden vorigen berechnete Volum eines Grammoleküls unter den nämlichen Normalbedingungen von Temperatur und Druck. Diese Größe bedarf jedoch einer Korrektion: das Gesetz von Avogadro, auf das sich die ganze Berechnung stützt, gilt nämlich nur bei sehr geringem Druck und sogar die permanenten Gase weichen zwischen $p = 0$ und einer Atmosphäre merklich von dem Boyleschen Gesetze ab; diese Abweichung ist ziemlich genau bekannt und mit Hilfe derselben läßt sich aus dem beobachteten Volum v dasjenige Volum berechnen, welches die Gase bei 0° und einer Atmosphäre einnehmen würden, falls sie sich als ideale Gase verhielten; man nennt dies Volum (v korr. in der Tabelle) das theoretische Normalvolum.

	M	m	v	v korr.
H_2	2,016	0,08982	22,4452	22,4308
CO	28,00	1,25010	22,3983	22,4084
O_2	32,00	1,42876	22,3970	22,4140
CO_2	44,00	1,97625	22,2635	22,4146
C_2H_2	26,016	1,17070	22,2227	22,4109
HCl	36,458	1,64073	22,2216	22,3983
SO_2	64,06	2,92661	21,8890	22,4174
				Mittel 22,4135

Es stimmen die Zahlen in der letzten Kolumne sehr nahe miteinander überein, wie es das Gesetz von Avogadro erfordert; die Zahl für Wasserstoff ist etwas zu hoch, was einer kleinen Unreinigkeit dieser Substanz zuzuschreiben ist. Aus den Beobachtungen von Morley ergeben sich in der Tat für Wasserstoff und Sauerstoff die fast gleichen Zahlen 22,4187 und 22,4102. Eine ähnliche Erklärung gilt wohl für den kleinen Wert für Salzsäure. Fast genau gleiche Zahlen ergeben sich aus den Beobachtungen von Rayleigh. Als Gesamtmittel nimmt D. Berthelot 22,412 an. Daraus berechnet man die Konstante r, mit der Atmosphäre als Druckeinheit und dem Liter als Volumeinheit, auf:

$$r = \frac{22,412}{273,09} = 0,082\,07.$$

In absoluten Einheiten — Druckeinheit ein Dyn pro Quadratcentimeter und Volumeinheit ein Kubikcentimeter — ergibt sich:

$$r = 0,082\,07 \times 76 \times 13,596 \times 981 = 83,19 \times 10^6 \text{ Erg.}$$

Die Größe r hat die Dimensionen einer Arbeit: führt man als Arbeitseinheit die Grammkalorie ein, so wird:

$$r = 83{,}19 \times 10^6 : 41{,}89 \times 10^6 = 1{,}985 \text{ Kal.}$$

Bei Versuchen mit Gasen kommt es vor, daß die Masse der angewandten Substanzmenge nicht bestimmt wird und statt derselben das Volum unter normalen Bedingungen — Druck einer Atmosphäre und Temperatur 0° — gemessen wird; man kann dann die Volumina nicht auf die Masseneinheit beziehen, sondern bezieht dieselben auf die Masse, welche unter normalen Bedingungen die Volumeinheit einnimmt, oder, was auf dasselbe hinauskommt, man wählt als Volumeinheit das normale Volumen selbst; es wird dann offenbar für $T = 273{,}09$ und $p = 1$ auch $v = 1$ sein müssen und die Konstante R hat dann also den Wert $\frac{1}{273{,}09}$.

Bezieht man die Gasgleichung nicht auf eine für alle Stoffe gleiche Zahl von Molekülen, sondern auf eine bestimmte Masse, z. B. auf ein Gramm, so gilt noch immer die Gleichung $p v = R T$, aber R ist dann nicht mehr eine universelle Konstante, sondern für jede Substanz im Verhältnis $1 : m$ kleiner, d. h. sie ist dem Molekulargewicht umgekehrt proportional.

Drittes Kapitel.

Kinetische Theorie unvollkommener Gase: Zustandsgleichung.

Es drängte sich nun alsbald die Frage auf, woher es kommt, daß das kinetische Gesetz der Zusammendrückbarkeit $p \times v = R T$ nur für einige Gase Gültigkeit besitzt, und daß sich auch bei diesen für höhere Drucke immer erheblichere Abweichungen zu zeigen anfangen. Van der Waals [1]) nahm diese Frage auf und

[1]) J. D. van der Waals, Dissertation. Leiden 1873. — Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes I. Leipzig 1899.

fügte die weitere hinzu: Wenn es gelingen möchte, durch Verallgemeinerung der kinetischen Grundlagen der Theorie die genannten Abweichungen zu erklären, würde sich dann nicht zugleich eine kinetische Theorie der Flüssigkeiten ergeben, welche ja, wie die Versuche von Andrews zeigen, einfach als stark verdichtete Gase aufzufassen sind?

Schon früher hatte man sich bemüht, das wirkliche Verhalten von Gasen durch Gleichungen darzustellen [1]), welche als Modifikationen der obigen Beziehung für Idealgase anzusehen sind, und man hatte sich bei diesen Versuchen auch wohl von molekulartheoretischen Betrachtungen leiten lassen; aber es fehlte diesen Ansichten noch die erforderliche Allgemeinheit, und es war auch noch nicht gelungen, eine brauchbare Beziehung aufzustellen. Die Untersuchung von van der Waals wurde mit großem Erfolg gekrönt und die von ihm aufgestellte Zustandsgleichung ist der Ausgangspunkt fast aller weiteren Untersuchungen auf diesem Gebiete geworden.

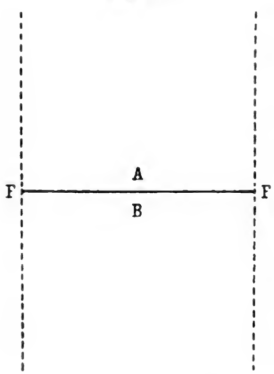
In zwei Richtungen wurden die Grundlagen der Theorie ausgedehnt. Man kann sofort einsehen, daß dieselbe in der einfachen Gestalt unmöglich unter allen Umständen gültig sein kann; denkt man sich nämlich ein Gas immer stärker komprimiert, so sollte sich nach der Formel das Volum der Grenze Null nähern; das läßt sich aber nur denken, falls die Moleküle selbst sich auf die Größe Null komprimieren ließen, was jedoch gegen unsere Auffassung vom Stoff wäre. Die Erfahrung ist mit letzterer Auffassung auch im Einklang: bei sehr hohem Druck nimmt die Zusammendrückbarkeit bei allen untersuchten Gasen schneller ab, als es nach dem Boyleschen Gesetze der Fall sein sollte und dieselben bieten schließlich dem Druck einen Widerstand von der nämlichen Größenordnung wie gewöhnliche Flüssigkeiten. Will man also eine Formel erhalten, welche bei höheren Dichtigkeiten anwendbar sein soll, so muß von vornherein dem von den Molekülen selbst eingenommenen Volumen Rechnung getragen werden. In erster Annäherung soll dann angenommen werden, daß die Moleküle selbst nicht zusammendrückbar oder ausdehnbar seien, d. h. ein unter allen Umständen konstantes Volum einnehmen.

[1]) Vgl. Tabelle über Zustandsgleichungen am Ende von Kap. XIV.

Volumkorrektion.

Bei der obigen Herleitung der Formel $pv = RT$ wurde die räumliche Ausdehnung der Moleküle ganz außer acht gelassen; dieser Ausdehnung zufolge werden die Moleküle bei ihren Bewegungen fortwährend aufeinander stoßen und einen Teil ihrer Bewegungsmomente aufeinander übertragen. Dieser Umstand an sich selbst würde jedoch auf das durch eine Fläche (Fig. 2a) transportierte Moment ohne Einfluß bleiben, da es für den Druck offenbar gleichgültig ist, welche individuelle Teilchen das Moment übertragen. Es bleibt also der kinetische Druck immer gleich $\frac{1}{3} n m u^2$. Doch werden die gegenseitigen Stöße der Moleküle den Gesamtdruck beeinflussen, wenn man den Molekülen ein merkliches Volum zuschreibt. Betrachtet man nämlich der Einfachheit halber einen zentralen Stoß zwischen zwei Molekülen: ein gewisses Moment wird von dem einen dem anderen Molekül mitgeteilt; den endlichen Dimensionen der Moleküle zufolge springt dieses Moment im Augenblicke des Stoßes eine gewisse Strecke vorwärts: bei dem gedachten zentralen Stoße ist diese Strecke offenbar gleich der Distanz der beiden Molekülzentra, also bei sphärischen Molekülen gleich dem Durchmesser eines Moleküls. Es werden nun eine gewisse Zahl von Molekülen gerade dann mit anderen zusammenstoßen, wenn sie sich in der Scheidungsfläche FF zwischen A und B befinden, und diese Stöße bedingen daher einen gewissen Transport von Moment durch die Fläche. Das gesamte beförderte Moment wird daher größer, als es sonst der Fall sein würde und der Druck hat einen größeren Wert als nach der einfachen Formel. Genaue Rechnung ergibt in erster Annäherung den Ausdruck:

Fig. 2a.



$$pv = RT\left(1 + \frac{b}{v}\right).$$

wo b das Vierfache des von allen Molekülen zusammen eingenommenen Volums angibt [1]). Betrachtet man $\frac{b}{v}$ als einen unendlich kleinen Bruch, so kann die Formel auch wie folgt geschrieben werden:

$$pv\left(1-\frac{b}{v}\right)=p(v-b)=RT.$$

In dieser Gestalt wurde die korrigierte Gleichung, freilich nach einer etwas abweichenden Methode, von van der Waals erhalten. Auch Hirn [2]) hatte schon dem Eigenvolum der Moleküle durch eine vom Volum abzuziehende Konstante Rechnung getragen.

Bei der Herleitung dieser Gleichung sind gewisse Annäherungen zugelassen worden, welche nur bei nicht zu hohen Dichtigkeiten erlaubt sind; außerdem sind die Moleküle kugelförmig gedacht worden, was für Moleküle, welche aus mehreren Atomen bestehen, gewiß nicht richtig sein kann, sogar für den Fall, daß man die Atome selbst als kleine Kugeln sich denken wollte. Der Einfluß, den die innere Konstitution der Moleküle auf die Zusammendrückbarkeit einer Substanz ausüben wird, muß offenbar für die höheren Dichtigkeiten, wo die Moleküle einander im Mittel näher liegen, stärker als bei weniger dichten Zuständen hervortreten. Aus alledem ersieht man, daß die Formel nicht bei den größten Dichtigkeiten gelten kann; das zeigt sich auch aus der Gleichung selbst. Nach ihr ist nämlich das Grenzvolum einer Substanz bei sehr hohem Druck gleich b, dem Vierfachen des Volums der Moleküle; diese Grenze ist aber offenbar zu hoch: man kann nämlich unter Annahme von Kugelform für die Moleküle leicht den kleinsten Raum, in welchem die Moleküle zusammengefaßt werden könnten, berechnen; man findet dafür, das $3\sqrt{2}:\pi$ oder das 1,35 fache des Volums der Moleküle selbst, oder sehr nahe $\frac{1}{3}b$, also eine viel niedrigere Grenze als nach der Formel möglich wäre. Van der Waals

[1]) In dieser Form erhielt die Volumkorrektion zuerst H. A. Lorentz [Wied. Ann. 12, 127 (1881)], jedoch ursprünglich auf anderem Wege mittels der Virialgleichung (Kap. XIV).

[2]) Tabelle am Ende des Kap. XIV.

wies in seiner Abhandlung bereits darauf hin, daß die Formel bei einem Volumen kleiner als $2b$ schon nicht anwendbar ist, da die Moleküle dann so dicht zusammenzuliegen anfangen, daß zentrale Stöße nicht mehr vorkommen können und nur Seitenstöße möglich sind: die Korrektion in v nimmt demzufolge ab und wird kleiner als b.

Molekulare Attraktion.

Nun kann aber die obige Gleichung bei ziemlich kleinen Dichtigkeiten auch noch nicht genau sein: die Abweichung vom Boyleschen Gesetze fällt nämlich bei den Gasen, mit Ausnahme von Wasserstoff, bei nicht zu hohen Drucken in die umgekehrte Richtung wie bei sehr hohen Drucken, d. h. das Volum nimmt bei Druckerhöhung anfangs schneller ab, als nach dem idealen Gesetze der Fall sein würde. Sehr stark kommt diese Abweichung im Sättigungsgebiete zum Vorschein. Es ist also noch eine zweite Modifikation der Zustandsgleichung erforderlich, um diese Abweichung darzustellen. Für diesen Zweck war es erforderlich, eine gegenseitige Anziehung zwischen den Molekülen als Hypothese in die Theorie einzuführen. Damit wurden die empirisch festgestellten Wirkungen zwischen endlichen Massen einfach auf die kleinsten Teilchen übertragen. Es ist jedoch in erster Annäherung unnötig, ein bestimmtes Gesetz, wie z. B. das Newtonsche, für diese Anziehungen anzunehmen, um deren Einfluß auf die Gestalt der Zustandsgleichung angeben zu können: es soll nur angenommen werden, daß die Region, in welcher sich die Anziehung eines bestimmten Moleküls fühlbar macht, so groß ist, daß dieselbe noch eine ziemlich große Zahl von Molekülen enthält. Unter dieser Voraussetzung gelingt es, den Einfluß dieser Anziehung auf die Gestalt der Zustandsgleichung zu ermitteln. Die im Innern der Substanz befindlichen Moleküle werden dann nämlich von den umgebenden Molekülen im Mittel in allen Richtungen gleich stark angezogen und erfahren also keine resultierende Kraft. Die Moleküle nahe der Grenze der Substanz dagegen werden augenscheinlich nach innen gezogen werden, da sich an der Seite der Substanz mehr anziehende Teilchen vorfinden als an der Seite der Wand; der Gesamteffekt dieser Wirkungen ist derselbe, als ob die Grenzschicht der Substanz einen Druck auf das Innere ausübe, welche dem äußeren Drucke

hinzuzufügen ist [1]). Dieses dem Drucke hinzukommende Glied wird oft Molekulardruck genannt: es soll jedoch im Auge behalten werden, daß das fragliche Glied nicht von Drucken, sondern von Anziehungen herrührt, und nur einem äußeren Drucke äquivalent gesetzt werden darf. Wir sollen uns vorzugsweise des Ausdruckes Anziehungsglied bedienen.

Um die mathematische Gestalt dieses Gliedes näher festzustellen, bedenken wir, daß alle in Frage kommenden Anziehungen der Dichte, sowohl der anziehenden wie der angezogenen Moleküle, also schließlich dem Quadrate der Dichtigkeit proportional sind, oder, was auf dasselbe hinauskommt, dem Quadrate des Volums einer gegebenen Masse der Substanz umgekehrt proportional. Dem Anziehungsgliede kommt daher die Gestalt $\frac{a}{v^2}$ zu, wo die Anziehungskonstante a nicht vom Volum der Substanz abhängt, sondern nur von der Stärke der Attraktion für jede Substanz bedingt ist; sie soll zunächst als auch von der Temperatur unabhängig angesehen werden.

Die Zustandsgleichung erhält also jetzt die Form:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT.$$

Es sei noch bemerkt, daß genau dasselbe Resultat für das Attraktionsglied erhalten wird, falls man den Druck nach der obigen Methode (S. 10, 16) im Innern der Substanz berechnet. Es kommt dann nämlich dem korrigierten kinetischen Drucke zwischen den Substanzmengen A und B (Fig. 2) die unmittelbare Anziehung zwischen denselben hinzu: dieselbe liefert offenbar wieder ein Glied von der Form $\frac{a}{v^2}$, welches seinem Charakter, einer Attraktion, zufolge von dem Druckgliede abgezogen werden muß. Es ergibt sich dann

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2},$$

was mit der ersten Gleichung übereinstimmt.

---

[1]) Eine solche Korrektion wurde vor van der Waals schon von Dupré und von Hirn in der Gasgleichung angebracht.

Vorläufige Prüfung der Zustandsgleichung.

Um den Einfluß des Anziehungsgliedes auf die Zusammendrückbarkeit klar zu legen, vernachlässigen wir augenblicklich die Korrektion b und schreiben also:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) v = R\,T \quad \text{oder} \quad p\,v = R\,T - \frac{a}{v}.$$

Während bei sehr großem Volum, wo $\frac{a}{v}$ zu vernachlässigen ist, das Produkt von p und v konstant ist, vermindert sich nach dieser Gleichung sein Wert bei einer Kompression mit immer zunehmender Schnelligkeit, d. h. die Substanz ist stärker zusammendrückbar, als dies nach dem einfachen Gesetze der Fall wäre. Die Hypothese der molekularen Anziehung bringt also die beabsichtigte Modifikation in der Gleichung herbei.

Wir wissen schon, daß das Korrektionsglied b einen dem $\frac{a}{v^2}$ entgegengesetzten Einfluß auf die Zusammendrückbarkeit hat, und es hängt also von den relativen Werten der beiden Konstanten a und b und von Temperatur und Dichte ab, in welche Richtung die Abweichung nach der vollständigen Zustandsgleichung fallen wird. Während wir uns eine vollständigere Prüfung der Zustandsgleichung für später vorbehalten, wollen wir hier schon einige Folgerungen derselben hervorheben.

Zunächst ergibt sich, daß bei sehr starker Kompression unabhängig von der Temperatur der Einfluß von b, über das Molekularvolum, überwiegen muß; wie groß der Wert von $\frac{a}{v^2}$ auch sein möge, derselbe bleibt endlich und v kann den Wert b nicht überschreiten, d. h. die Kompressibilität nimmt endgültig ab.

Um den Einfluß der Temperatur zu erforschen, denken wir uns die Substanz in einem konstanten Volum v; die Glieder $(v - b)$ und $\frac{a}{v^2}$ behalten dann einen konstanten Wert bei. Erniedrigt man nun die Temperatur T, so nimmt nach der Gleichung der Druck p fortwährend ab und es erhöht sich daher der Einfluß

von $\frac{a}{v^2}$ im Verhältnis zu p auch regelmäßig, d. h. es muß früher oder später der Zustand eintreten, wo das Gas mehr zusammendrückbar ist als nach dem Gesetze von Boyle. Bei steigender Temperatur dagegen verschwindet der Einfluß von $\frac{a}{v^2}$ allmählich und es wird die Substanz weniger kompressibel als nach dem idealen Gasgesetze. In letzterem Zustande befindet sich bei gewöhnlicher Temperatur von allen Gasen nur Wasserstoff: wir können jedoch aus der Gleichung voraussehen, daß bei niedriger Temperatur diese Substanz der allgemeinen Regel folgen wird. Alle die obigen Folgerungen werden von der Erfahrung vollständig bestätigt. Es lassen sich für jede Substanz die Konstanten a und b derart wählen, daß das wirkliche Verhalten derselben gegenüber Änderungen von Druck, Volum und Temperatur von der Gleichung mit einer gewissen Annäherung richtig wiedergegeben wird.

Die Gleichung enthält noch die dritte Konstante R: dieselbe kann jedoch als bekannt angesehen werden, falls die Masse der Substanz, auf welche sich die Gleichung bezieht, und das Molekulargewicht bekannt sind; für ein sehr großes Volum geht nämlich die Gleichung in die Gasgleichung $p \times v = RT$ über, und es ist also R einfach die Gaskonstante für den sehr verdünnten Gaszustand, die früher (S. 11 bis 14) betrachtete ideale Gaskonstante, deren Wert für eine bestimmte Substanzmenge zu berechnen ist. Bei Experimenten kommt es, wie dort schon bemerkt wurde, vor, daß die Masse nicht bekannt ist: es ist dann R eine dritte unbekannte Konstante, deren Wert aus den Beobachtungen herzuleiten ist. Bei Gasen wird gewöhnlich das Volum gemessen, welches dasselbe unter normalen Bedingungen von Druck und Temperatur, d. h. bei einer Atmosphäre und 0^0 C einnimmt; ist die Dichtigkeit des Gases unter jenen Bedingungen eine bekannte Größe, so berechnet sich die Masse desselben leicht und ist also R wieder als bekannt anzusehen. Wenn das aber nicht der Fall ist, so drückt man die Volumina gewöhnlich nicht in absolutem Maße, sondern in Teilen des gemessenen Gasvolumens unter normalen Bedingungen aus. Dann müssen aber, wie bemerkt, die Konstanten der Gleichung die Beziehung erfüllen, daß für p gleich Atmosphärendruck und T

gleich 273,09° das Volum v gleich der Einheit sei; ist daher für die Einheit des Druckes die Atmosphäre gewählt, so ergibt sich die Beziehung

$$(1 + a)(1 - b) = R\,273{,}09$$

und es reduziert sich die Zahl der Konstanten wieder auf zwei.

Es sei schließlich noch darauf hingewiesen, daß der Zahlenwert des Produktes $(1 + a)(1 - b)$ die Abweichung vom Boyleschen Gesetze für das betreffende Gas zwischen sehr niedrigem Drucke und einer Atmosphäre angibt: gäbe es nämlich für das Gas keine solche Abweichung, so wäre das bei einer Atmosphäre gemessene Volum dem idealen Gasvolum gleich und die Konstante R erhielte den Wert $\frac{1}{273{,}09}$ (S. 14); tatsächlich ist jedoch $R = \frac{1}{273{,}09}(1 + a)(1 - b)$ und das Verhältnis der beiden Werte gibt das Verhältnis an, in dem das Gas zwischen den genannten Druckgrenzen vom Gasgesetze abweicht. Für Gase ist dasselbe immer verhältnismäßig nahe eins und nur bei Wasserstoff kleiner als die Einheit (Tabelle auf S. 13).

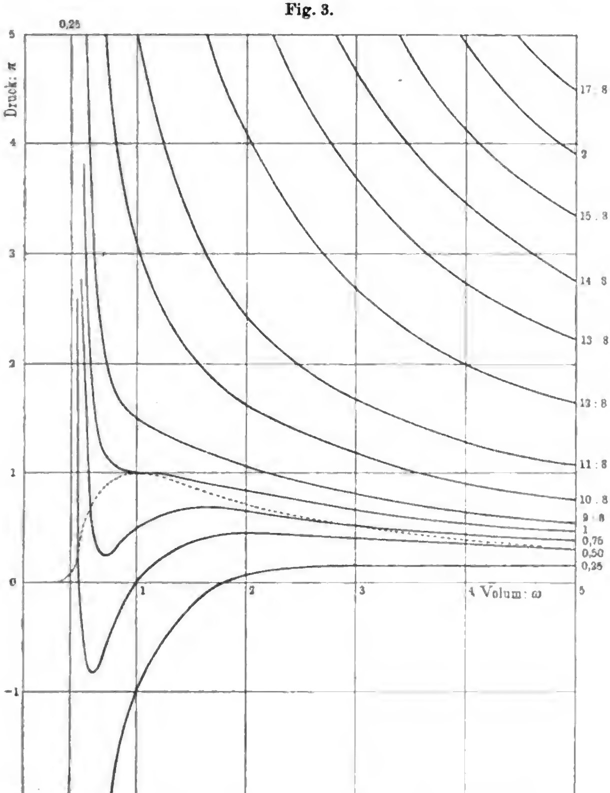
Viertes Kapitel.

Erklärung der Verflüssigungserscheinungen nach der Zustandsgleichung; Erweiterung der Kontinuitätstheorie.

Wir wollen jetzt die Zustandsgleichung zur Erklärung der Verflüssigungserscheinungen anwenden. Es geschieht dies am besten, indem wir dieselbe graphisch darstellen. Um dieses in der üblichen Weise in einem rechtwinkeligen Achsensystem durchführen zu können, muß eine der drei Variablen p, v und T konstant gedacht werden und dann die Beziehung zwischen den beiden anderen als eine Kurve konstruiert werden. Damit wir mit der Andrewsschen Darstellungsmethode (Fig. 1) in Überein-

stimmung bleiben, wählen wir wieder die pv-Figur. Wir denken uns also die Temperatur T jedesmal konstant gehalten und dann

Fig. 3.



die pv-Kurve oder Isotherme in jener Figur gezogen. Die in der Gleichung vorkommenden Konstanten muß man sich vorher numerisch bestimmt denken, beispielsweise mittels einer Serie von

Isothermenbeobachtungen. Das Ergebnis einer solchen Konstruktion ist in der Fig. 3 [1]) dargestellt worden.

Fassen wir erstens die Isothermen, welche relativ hohen Temperaturen zugehören, ins Auge, so sehen wir, daß dieselben von großen Volumina aus allmählich nach höheren Drucken steigen; wie wir gesehen haben, nimmt jedoch der Druck — dem Gliede $\frac{a}{v^2}$ zufolge — nicht so schnell zu wie nach der Formel $pv =$ konstant. Die Kurven (z. B. die für $\vartheta = 9:8$) sind also anfangs flacher als eine gleichseitige Hyperbel. Bei hohen Dichtigkeiten dagegen macht sich der Einfluß der Größe b geltend; es steigt also der Druck allmählich schneller und endlich, wie wir sehen, sogar viel schneller als nach dem Boyleschen Gesetze. In dieser Hinsicht ist die Zustandsgleichung, wie eine Vergleichung mit der Figur von Andrews zeigt, mit der Erfahrung in völliger Übereinstimmung.

Labile Zustände.

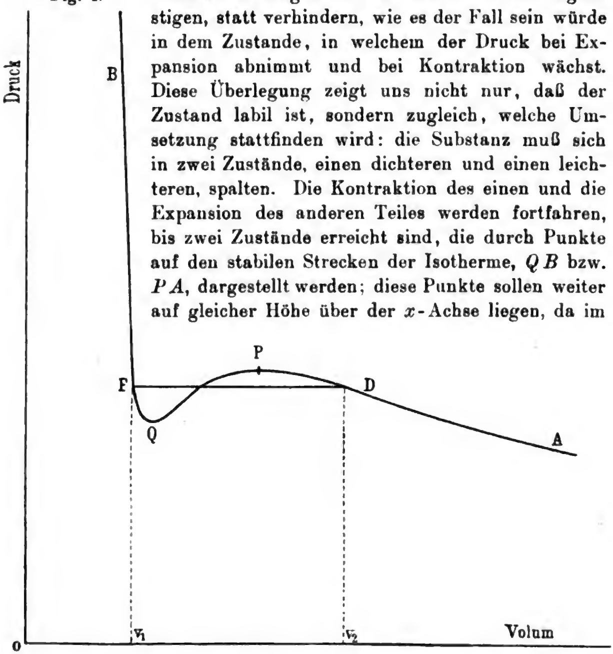
Die Gestalt der Isothermen für niedrigere Temperaturen (in Fig. 4 gesondert wiedergegeben) ist viel auffallender und weicht von derjenigen der empirischen Isotherme in der Figur von Andrews augenscheinlich ab. Der Druck nimmt hier bei Kompression noch langsamer zu als bei hoher Temperatur und erreicht sogar ein Maximum in P; die Isotherme läuft dann nach unten, passiert einen minimalen Druck in Q und fängt danach an rasch zu steigen. Zwischen den beiden Punkten P und Q nimmt also der Druck ab, während das Volum kleiner wird und umgekehrt; es läßt sich aber sofort einsehen, daß die von Punkten auf dieser Strecke der Isotherme dargestellten Zustände nicht stabil und daher nicht realisierbar sind: wir denken uns für einen Augenblick einen solchen Zustand in einem Gefäße von bestimmtem unveränderlichem Volum realisiert; die Substanz kann sich als Ganzes weder ausdehnen, da die Wand das verhindert, noch auch zusammenziehen, da der jedenfalls positive Druck des Stoffes die Bildung eines Vakuums nicht zuläßt. Eine mögliche Umsetzung

---

[1]) Einer Arbeit von H. Hilton [Phil. Mag. (6) 1, 579 (1901)] entnommen. Auf die Bedeutung der in dieser Figur angewandten sog. reduzierten Einheiten kommen wir später zu sprechen.

besteht jedoch darin, daß sich eine Portion der Substanz zu kontrahieren und demzufolge der übrige Teil auszudehnen anfängt; da nämlich p und v zusammen ab- und zunehmen, so wird der Druck des sich kontrahierenden Teiles kleiner, der Druck des anderen Teiles größer; diese Druckänderungen werden also offenbar die angenommene Transformation begünstigen, statt verhindern, wie es der Fall sein würde in dem Zustande, in welchem der Druck bei Expansion abnimmt und bei Kontraktion wächst. Diese Überlegung zeigt uns nicht nur, daß der Zustand labil ist, sondern zugleich, welche Umsetzung stattfinden wird: die Substanz muß sich in zwei Zustände, einen dichteren und einen leichteren, spalten. Die Kontraktion des einen und die Expansion des anderen Teiles werden fortfahren, bis zwei Zustände erreicht sind, die durch Punkte auf den stabilen Strecken der Isotherme, QB bzw. PA, dargestellt werden; diese Punkte sollen weiter auf gleicher Höhe über der x-Achse liegen, da im

Fig. 4.



Gleichgewichte der Druck beider Phasen denselben Wert haben muß. Auf welcher Höhe, d. h. bei welchem Drucke das Gleichgewicht zu suchen ist, darauf gibt die kinetische Theorie keine genaue Antwort [1]). Das Problem kann aber von der Thermo-

[1]) Für die rein kinetische Theorie des Verdampfungsgleichgewichtes vergleiche man die Tabelle am Ende des achten Kapitels.

dynamik gelöst werden, wie zuerst von Maxwell[1]) und später von Clausius[2]) gezeigt worden ist: verbindet man die beiden koëxistierenden Zustände durch eine Gerade, welche der x-Achse parallel ist, so müssen die Flächenteile, welche diese Gerade mit der Isotherme einschließt, einander gleich sein.

Die Thermodynamik lehrt nämlich, daß die äußere Arbeit, welche bei einem umkehrbaren isothermen Übergange zwischen zwei bestimmten Zuständen geleistet wird, unabhängig sein muß von dem Wege, auf welchem die Änderung vorgenommen wird. Die Verdampfung einer bestimmten Flüssigkeitsmenge stellt offenbar einen solchen Übergang zwischen den Zuständen, welche durch F und D angegeben werden, dar und man kann sich denselben entweder bei konstantem Drucke entlang der Geraden FD, oder entlang der theoretischen Isotherme $FQPD$ vorgenommen denken. Die äußere Arbeit wird im ersteren Falle durch das Rechteck FDV_2V_1, im zweiten Falle durch die Figur $FQPDV_2V_1$ dargestellt; aus der Gleichheit dieser Flächen folgt aber unmittelbar die Gleichheit der beiden zwischen der Geraden FD und der theoretischen Isotherme liegenden Flächenstücke.

Analytisch drückt man den Maxwellschen Satz wie folgt aus:

$$p(v_2 - v_1) = \int_{v_1}^{v_2} p\, dv,$$

die Integration ist längs der Isotherme vorzunehmen; der Index 1 bezieht sich hier, wie immer in diesem Buche, auf die Flüssigkeit, der Index 2 auf den Dampf.

Man kann diesen Satz auch noch folgendermaßen formulieren: der Dampfdruck bei einer bestimmten Temperatur ist der mittlere Wert aller Drucke auf der Isotherme für diese Temperatur zwischen den Flüssigkeits- und Dampfpunkten.

Nach dieser Methode findet man auf jeder Isotherme die beiden Punkte F und D, welche die bei der fraglichen Temperatur zusammenbestehenden Zustände der Flüssigkeit und des Dampfes angeben; wie in der Andrewsschen Figur kann man die ganze Reihe dieser Punkte in Fig. 3 durch eine Kurve — Sättigungskurve — verbinden.

Damit haben wir das theoretische Diagramm, wie es nach der Zustandsgleichung aussieht, vollständig erhalten; vergleicht man dasselbe jetzt mit der Figur von Andrews, so offenbart

[1]) J. C. Maxwell, Nature 11, 357 (1875).
[2]) R. Clausius, Wied. Ann. 9, 337 (1880).

sich eine vollständige qualitative Übereinstimmung, welche sich auch bei näherer Untersuchung in allen Einzelheiten bestätigt. Speziell bemerkt man die Ausdehnung der Flüssigkeit unter ihrem Dampfdrucke und das Dichterwerden des gesättigten Dampfes bei Temperaturerhöhung, sowie das damit unmittelbar zusammenhängende Vorhandensein eines kritischen Punktes, jenseits dessen keine labile Phasen auf den Isothermen vorkommen und daher auch keine Spaltung in Flüssigkeit und Dampf stattfindet.

Es soll noch einmal der Tatsache Erwähnung getan werden, daß die Möglichkeit einer Vervollständigung der Andrewsschen Isothermen innerhalb des Sättigungsgebietes schon vor van der Waals von James Thomson[1]) auf Grund des Kontinuitätsbegriffes ausgesprochen wurde; diese geniale Idee ist also von der kinetischen Theorie aufs glänzendste gerechtfertigt worden. Es soll weiter unten noch ausführlich dargetan werden, daß die Kontinuitätstheorie von den speziellen Voraussetzungen, welche van der Waals bei seinen kinetischen Betrachtungen zu machen hatte, ganz unabhängig ist und ihr also eine viel allgemeinere Bedeutung zukommt.

Metastabile Zustände.

Zunächst soll das Diagramm (Fig. 4) weiter besprochen werden. Wir haben noch die Bedeutung der Isothermenstücke, welche zwischen F und Q bzw. zwischen D und P liegen, zu untersuchen. Die dort dargestellten Zustände sind nicht labil, da Druck und Volumen nicht zusammen wachsen oder fallen, wie auf der Strecke PQ, und deshalb wenigstens theoretisch zu realisieren. Die Thermodynamik lehrt aber, daß diese Zustände, wiewohl, für sich selbst betrachtet, stabil, nur ausnahmsweise vorkommen können, weil der Gleichgewichtszustand, bei welchem die beiden Phasen F und D zusammen bestehen, stabiler ist und deshalb vorzugsweise eintreten wird; Ostwald hat daher die fraglichen Zustände metastabil genannt. Komprimiert man also z. B. den Dampf bei konstanter Temperatur, so wird gewöhnlich, wenn man im Punkte D anlangt, bei weiterer Kompression die Flüssigkeit F tropfenweise gebildet werden, und die Konden-

[1]) J. Thomson, Proc. Roy. Soc London **20**, 1 (1871).

sation wird fortfahren, bis alles flüssig ist und der Zustand durch F dargestellt wird: das Isothermenstück $DPQF$ wird also ganz überschlagen. Ebenso bildet sich bei der Expansion einer Flüssigkeit normal Dampf, sobald der Punkt F erreicht ist, und es fällt wieder die Kurve zwischen F und D fort. Das Experiment zeigt jedoch, daß bisweilen unter speziellen Bedingungen die Bildung der zweiten Phase, Flüssigkeit oder Dampf ausbleibt und der Stoff den verfüglichen Raum homogen ausfüllt, dann liegt der Zustand auf den fraglichen metastabilen Stücken der Isotherme. Es zeigt sich nun, daß speziell das Stück FQ der Isothermen ziemlich leicht zu realisieren ist, falls die Substanz möglichst frei von fremden Gasen ist. Bei der langsamen Ausdehnung eines über Quecksilber in einem gläsernen Rohre verflüssigten Gases oder einer anderen Flüssigkeit kann dann der Druck bisweilen erheblich unter den Dampfdruck erniedrigt werden, ohne daß sich Dampf bildet; wenn sich der Dampf zuletzt bildet, so entwickelt sich plötzlich eine größere Menge und der Zustand geht explosionsartig in das Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit über.

Wie weit der Zustand der Isotherme FQ entlang fortschreiten wird, hängt ganz von besonderen Bedingungen ab, aber so viel kann theoretisch behauptet werden, daß der Punkt Q, an welchem das labile Stück der Isotherme anfängt, nicht überschritten werden kann. Es ist noch zu erwähnen, daß die theoretische Isotherme bei tieferer Temperatur teilweise unterhalb der x-Achse liegen kann (Fig. 3, Kurve 0,50 und 0,25), wie sich bei Konstruktion der Isothermen nach der Zustandsgleichung von selbst ergibt (die horizontale Gerade, die den Dampfdruck erkennen läßt, liegt immer oberhalb der x-Achse, da ja der Dampfdruck immer positiv ist). Die Kurve FQ enthält also dann Zustände, bei denen der Druck negativ ist; d. h. wo eine Spannung statt eines Druckes in der Flüssigkeit herrscht. Auch dieser Fall kann verwirklicht werden: ein bekanntes Beispiel davon bildet das Experiment mit einem sorgfältig ausgekochten Barometer, welches zum ersten Male umgekehrt und vorsichtig aufgerichtet wird; das Quecksilber bleibt dann bisweilen, wie es heißt, an dem Glase haften. In der aufrechten Stellung ist die Säule dann länger, als dem Atmosphärendrucke entspricht, und der Druck oben im Rohre negativ. Das Experiment gelingt auch mit anderen wohl ausgekochten und

über Quecksilber in einem Barometerrohre eingesperrten Flüssigkeiten, wie es z. B. von Helmholtz[1]) für Wasser beschrieben worden ist, wo der negative Druck mehr als eine Atmosphäre betrug.

Auf die Möglichkeit von metastabilen Zuständen lassen sich auch die Erscheinungen des sog. Siedeverzuges zurückführen; in diesem Falle erwärmt man eine Flüssigkeit bei konstantem Drucke, z. B. in einem offenen Gefäße. In der pv-Figur durchläuft der Zustand also eine horizontale Linie, welche die Sättigungskurve in einem bestimmten Punkte an der flüssigen Seite treffen wird. In diesem Momente ist der Siedepunkt unter dem gegebenen Drucke erreicht und soll sich Dampf in der Form von Blasen aus der Flüssigkeit entwickeln. Ist jedoch die Flüssigkeit von gelöstem Gase befreit, so bilden sich die Dampfblasen im Innern der Flüssigkeit oft nicht und es steigt dort die Temperatur über den Siedepunkt. Der Zustand liegt dann aber wieder auf dem metastabilen Stück der betreffenden Isotherme. An der freien Oberfläche der Flüssigkeit dagegen findet Verdampfung statt und dort muß immer die normale Siedetemperatur herrschen. Wenn die Ebullition schließlich kommt, bildet sich plötzlich eine große Menge Dampf und geht der Zustand auf die Saturationskurve zurück. Damit ist das bekannte unregelmäßige Kochen luftfreier Flüssigkeiten vollständig erklärt; am schönsten zeigt sich die Erscheinung in dem Versuch von Donny, wo Wasser in einem ganz evakuierten Raume erhitzt und zum Sieden gebracht wird: die Temperatur steigt dann bisweilen auf sehr hohe Werte, ehe die stürmische Dampfentwickelung stattfindet.

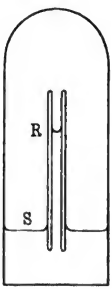
Die Zustände auf der Strecke PD der Isotherme sind nicht so leicht zu erhalten als die zuerst betrachteten. Die Übersättigung von Luft mit Dampf bei Abwesenheit von Kondensationskernen gehört zu dieser Rubrik; doch hat man es dort eigentlich mit einem Gemische zu tun. Bei reinen Dämpfen scheint bleibende Übersättigung noch nicht beobachtet zu sein; doch müssen beim Durchgang einer Schallwelle durch einen gesättigten Dampf vorübergehend übersättigte Zustände bestehen.

Auch bei kapillaren Erscheinungen kommen metastabile Zustände vor. Betrachten wir beispielsweise das Gleichgewicht

[1]) H. v. Helmholtz, Gesammelte Abhandlungen 3, 264 (1887); A. Leduc und P. Sacerdote, C. R. 134, 589 (1902).

zwischen Flüssigkeit und Dampf in einem Raume, wo ein kapillares Rohr in der Flüssigkeit aufgestellt ist (Fig. 5). Bei *S*, außerhalb des Rohres, herrscht der gewöhnliche Dampfdruck, welcher der vorhandenen Temperatur zukommt; dann muß aber bei *R*, sowohl im Dampfe wie in der Flüssigkeit, der Druck dem Höhenunterschiede zufolge etwas geringer sein. Wie eine Betrachtung der Figur 4 lehrt, müssen dann aber die flüssigen Zustände zwischen den Höhen *S* und *R* in der Kapillaren auf der metastabilen Kurve *FQ* liegen; der Zustand, als ein Ganzes betrachtet, ist jedoch nicht metastabil, sondern stabil: das hängt damit zusammen, daß hier die Substanz nicht homogen ist, sondern der Zustand der Schwere zufolge von Punkt zu Punkt sich ändert. Da labile Zustände unter diesen Umständen wohl nicht vorkommen können, so ersieht man, daß es eine obere Grenze für die Länge einer Säule in einem kapillaren Rohre gibt; wäre das Rohr so eng, daß diese Länge überschritten wurde, was allerdings ein ungeheuer langes Rohr erfordern würde, so würde sich die Säule in Tropfen verteilen müssen. Der Zustand im Dampfe bei *R* wird durch einen Punkt auf der Isotherme unterhalb des Sättigungspunktes *D* (Fig. 4) wiedergegeben; ein Dampf, der mit seiner Flüssigkeit mit konkaver Oberfläche im Gleichgewicht sich befindet, wäre also bei flacher Oberfläche ungesättigt. Mit diesem Umstande hängt die Verzögerung in der Bildung von Dampfblasen beim Sieden luftfreier Flüssigkeiten zusammen: denkt man sich nämlich eine äußerst kleine Dampfblase, die sich zu bilden anfängt; in derselben ist der Sättigungsdruck kleiner als der normale, desto kleiner, je kleiner die Blase; der Druck in der Flüssigkeit, welcher den normalen Dampfdruck noch um das Gewicht der Flüssigkeit über der Stelle der Blasenbildung übertrifft, wird also die sich bildende Blase wieder vernichten. Das Füllmaterial, mit dem man das Sieden zu erleichtern sucht, hat den Zweck, der Flüssigkeit okkludiertes Gas zuzuführen und dieselbe stark konvexen Oberflächen auszusetzen, an denen der Dampf sich leichter bilden kann.

Fig. 5.



In gleicher Weise läßt sich der Fall, wo die flüssige Oberfläche konvex ist, behandeln; es ist dann offenbar, wie es z. B.

Quecksilber in einer Kapillaren zeigen würde, der gesättigte Dampfdruck abnormal hoch statt niedrig, wie im ersteren Falle, und die Zustände im Dampfe in der Kapillaren sind jetzt metastabil. Der hohe Dampfdruck an konvexen Oberflächen erklärt die Verzögerung, welche bei der Tropfenbildung in einem übersättigten Dampfe beobachtet wird: die kleinsten Tröpfchen haben nämlich die Tendenz, wieder zu verdampfen. Auch das allmähliche Wachsen der Tropfen in einem Nebel beruht auf der obigen Eigenschaft.

James Thomson, dem die Wissenschaft die Hypothese verdankt, daß die Isothermen innerhalb des Sättigungsgebietes nur scheinbar diskontinuierlich sind und in Wirklichkeit kontinuierlich verlaufen, hat daran noch die weitere Hypothese gefügt, daß die fraglichen Zustände auf der komplettierten Isotherme ($FQPD$ in Fig. 4) in der Grenzschicht zwischen Flüssigkeit und Dampf sich wirklich vorfinden könnten[1]). Es hat van der Waals diesen Gedanken später in einer interessanten Theorie der Kapillarität ausgearbeitet[2]). Der Übergang von Flüssigkeit in Dampf in der Grenzschicht wäre nach dieser Theorie ein kontinuierlicher, und die scheinbare Diskontinuität würde sich aus der großen Rapidität des Überganges erklären. Das Vorkommen von den labilen Phasen zwischen Q und P ist, wie van der Waals bewiesen hat, kein stichhaltiges Argument gegen die Theorie, da die Schicht als ein Ganzes stabil sein kann, wenn die labilen Zustände jede nur in unendlich kleiner Dicke vorkommen. Wir begnügen uns hier mit dem Hinweis auf diese Theorie, welche, von dem Standpunkte der Kontinuitätstheorie aus betrachtet, etwas sehr verlockendes hat, weil sie dieselbe gewissermaßen zu einer vollständigen und konsequenten macht; aber die Theorie der Kapillarität fällt außerhalb des Rahmens dieses Buches.

Theorie von Jäger.

Daß die van der Waalssche Gleichung die Erscheinungen sowohl bei homogenen Stoffen wie bei im Gleichgewichte sich befindenden Flüssigkeiten und Dämpfen im großen und ganzen richtig wiedergibt, ist nach dem Obigen über allen Zweifel er-

---

[1]) J. Thomson, Proc. Roy. Soc. London **20**, 1 (1871).
[2]) J. D. van der Waals, Zeitschr. f. phys. Chem. **13**, 657 (1894).

haben, und seine Auffassung des flüssigen Zustandes, wenn auch möglicherweise unvollständig oder sogar unrichtig, ist doch jedenfalls als eine mögliche und in sich selbst konsequente anzusehen. Doch hat Jäger [1]) sich gegen die physikalische Grundlage seiner Theorie gewendet, und da seine Betrachtung in das bekannte Handbuch der Physik von Winkelmann Aufnahme gefunden hat, so soll dieselbe auch hier kurz dargelegt werden.

Jäger meint beweisen zu können, daß die Hypothese anziehender Kräfte nicht mit den Erscheinungen im Einklang sein kann. Seine Meinung läßt sich folgendermaßen in seinen eigenen Worten zusammenfassen: „Vom Standpunkte der kinetischen Theorie, wonach der Gasdruck eine Folge sehr vieler Stöße ist, handelt es sich darum, eine Abweichung im Druck in der Änderung der lebendigen Kraft bezüglich der Stoßzahl der Molekeln zu suchen. Wenn demnach ein Gas aus dem verdünnten Zustande, wo molekulare Kräfte noch nicht wahrnehmbar sind, in einen dichteren übergeführt wird, und es wirken zwischen den Molekeln Anziehungskräfte, so muß dadurch die lebendige Kraft der Molekeln erhöht werden, da infolge der Anziehungskräfte ihre Geschwindigkeit vergrößert wird. Demnach wird sowohl die Zahl als auch die Wirkung der Stöße auf die Gefäßwand größer, mithin wird auch der Druck rascher wachsen, als nach dem Boyleschen Gesetz folgen würde. Da nun in Wirklichkeit das Gegenteil stattfindet, so haben wir es folgerichtig mit Abstoßungskräften zu tun [2])." Das Unrichtige in dieser Beweisführung liegt darin, daß die mittlere lebendige Kraft nach der kinetischen Theorie der Temperatur proportional ist und deshalb bei isothermer Kompression ungeachtet der Anziehungen durch Wärmeabfuhr konstant erhalten bleibt. Daß in dieser Voraussetzung die Anziehungen die Gleichung derart modifizieren, daß dadurch die größere Zusammendrückbarkeit erklärt wird, haben wir oben schon bewiesen und das nämliche ergibt sich auch in ganz übereinstimmender Weise bei der Anwendung der Virialmethode, welche wir im dreizehnten Kapitel besprechen werden.

Auch bei seiner kinetischen Behandlung des Verdampfungsprozesses kommt die obige unrichtige Auffassung Jägers zum

---

[1]) G. Jäger, Winkelmanns Handbuch der Physik **2** (2), 544 ff. (1896).
[2]) l. c., S. 548.

Vorschein: ein Flüssigkeitsmolekül muß beim Hindurchfahren durch die Grenzschicht zwischen Flüssigkeit und Dampf einen Teil seiner Geschwindigkeit verlieren, falls es Anziehung zwischen den Molekülen gibt: das erklärt ja, wenigstens teilweise, die Abkühlung, welche bei Verdampfung ohne Wärmezufuhr beobachtet wird; faßt man aber den Gleichgewichtszustand zwischen Flüssigkeit und Dampf ins Auge, so muß auch auf die kondensierenden Dampfmoleküle geachtet werden und es erklärt sich dann ohne Mühe, wie die mittlere lebendige Kraft der Moleküle in Dampf und Flüssigkeit gleich groß sein kann: während nämlich nur die relativ schnellen Flüssigkeitsteilchen durch die Grenzschicht hindurch in den Dampf geraten können, steht der Kondensation der langsamsten Dampfmoleküle nichts im Wege, und so wird es begreiflich, daß im Mittel die Flüssigkeitsmoleküle, nachdem sie in den Dampfraum hineingelangt sind, und die kondensierten Dampfteilchen die nämliche Geschwindigkeit besitzen, trotz der Anziehungskräfte, welche die Geschwindigkeiten in der einen Richtung zu vergrößern und in der anderen Richtung zu vermindern streben [1]).

Kontinuitätstheorie unabhängig von Molekularbetrachtungen.

Wenden wir jetzt noch einmal den Blick auf die Kontinuitätstheorie als ganzes; wir müssen nämlich nochmals den wichtigen Umstand hervorheben, daß dieselbe von den speziellen kinetischen Betrachtungen, welche van der Waals bei der Ausarbeitung derselben angewandt hat, durchaus unabhängig ist: schon der Umstand, daß James Thomson sich ganz kinetischer Hypothesen enthielt, zeigt dieses genügend. Van der Waals nimmt nämlich noch mehr an als Kontinuität; seine Theorie postuliert nicht nur einen allmählichen Übergang zwischen den flüssigen und dampfförmigen Zuständen, sondern überdies Identität des Molekularzustandes und der Molekularbewegungen. Sie ist also z. B. auf Substanzen, deren Moleküle sich bei Erhöhung der Dichtigkeit zu Komplexen von zwei oder mehr assoziieren,

---

[1]) Literaturtabelle auf S. 103. Vgl. Ph. Kohnstamm, Journ. de chim. phys. 3, 665 (1905).

nicht ohne Modifikation anwendbar. Wie wir oft zu erwähnen Gelegenheit haben werden, kommen Fälle, wo man solche molekulare Änderungen anzunehmen hat, vielfach vor. Überdies könnte man die ganze Theorie von van der Waals, als nicht auf Flüssigkeiten anwendbar, bezweifeln und, wie man es schon gelegentlich getan hat [1]), annehmen, daß die Flüssigkeitsmoleküle nicht, wie in der van der Waalsschen Theorie, gleichsam unabhängig voneinander durcheinanderfliegen, sondern einer hohen Anziehungskraft zufolge vielmehr um Gleichgewichtslagen hin und her schwingen, und nur ausnahmsweise sich nach neuen Gleichgewichtslagen hinbewegen. Nun bleibt jedoch die Kontinuitätstheorie in allen diesen Fällen noch unverändert anwendbar: es könnte ja sehr wohl die freie Beweglichkeit der Moleküle in verdünnten Zuständen bei der Zunahme der Dichte allmählich in den anderen, soeben angedeuteten Zustand übergehen und die Assoziation könnte ebenfalls sich ganz auf kontinuierlichem Wege vollziehen. Die Kontinuitätstheorie im weiteren Sinne ist von jeder Molekulartheorie unabhängig. Die Erkenntnis dieser ungemein wichtigen Wahrheit wird uns bei unseren weiteren Entwickelungen im nächsten Kapitel wichtige Dienste erweisen.

Fünftes Kapitel.

Anormale Kondensations- und kritische Erscheinungen.

In diesem Kapitel soll eine Reihe von Erscheinungen besprochen werden, welche wir absichtlich bisher nicht erwähnt haben, und welche der oben auseinandergesetzten Kontinuitätstheorie zu widersprechen scheinen; diese Erscheinungen haben den Charakter von Anomalien in den Kondensationserscheinungen, welche speziell in der Nähe des kritischen Punktes stark hervortreten. Auf Grund derselben ist die übliche Theorie von

---

[1]) Z. B. G. Mie, Drudes Ann. 11, 657 (1903).

Zeit zu Zeit, und namentlich im letzten Dezennium, bisweilen mit großer Heftigkeit angegriffen worden und es verdienen diese Erscheinungen daher eine genaue Untersuchung.

A. Nichtkonstanz des Dampfdruckes.

Was erstens die Verflüssigungserscheinungen weit unterhalb des kritischen Punktes betrifft, so hat man bei Dampfdruckbestimmungen manchmal beobachtet, daß der Dampfdruck von den relativen Mengen der zwei Phasen, Dampf und Flüssigkeit, abhängig erschien und also nicht eine nur von der Temperatur bestimmte Größe sein könne. Andrews selbst fand schon, daß die bezügliche Strecke seiner Isothermen für Kohlensäure nicht genau eine der X-Achse parallele Gerade war, sondern eine bei größerem Volumen nur sehr schwach, bei kleinerem Volumen, wenn fast alles verflüssigt war, stärker gekrümmte, von der X-Achse abgewendete Kurve. Dieses Hinauflaufen der Isothermen während der Kompression und Kondensation erklärte Andrews aus der Unreinheit des Gases, welches nach seinen Messungen etwa $^1/_{500}$ seines Volums permanentes Gas enthielt. Daß eine kleine Beimischung von Luft in der Tat die Isotherme in der beschriebenen Weise modifizieren muß, läßt sich leicht einsehen, und es ist dies auch mit den bei Gemischen beobachteten Druckänderungen in Übereinstimmung. Anfangs ist das beigemischte Gas in dem großen Dampfvolum verteilt und übt also fast keinen Druck aus: während der Kompression nimmt der Druck desselben anfangs langsam und später schneller zu, und das nämliche muß mit dem beobachteten Gesamtdruck der Fall sein.

Wir können über das Phänomen folgende einfache Berechnung anstellen. Wir nehmen erstens die Gültigkeit des Daltonschen Gesetzes an, nach dem der Gesamtdruck des Gemisches von Dampf und Gas gleich ist der Summe der sogenannten Partialdrucke, d. h. der Drucke, welche die beiden Stoffe gesondert in dem verfüglichen Volum ausüben würden. Der Partialdruck des Dampfes ist hier als konstant, gleich dem gesättigten Dampfdruck zu setzen. Weiter soll angenommen werden, daß die Auflösung der Luft in der flüssigen Kohlensäure nach dem Gesetz von Henry vor sich geht: die gelöste Menge ist danach dem Volum der Flüssigkeit und dem Partialdruck des Gases proportional. Weiter dürfen wir den Einfluß der gelösten Gasmenge auf das Volum der Flüssigkeit in diesem Falle vernachlässigen. Wir nennen den Anfangsdruck, wo die Flüssigkeit gerade zu kondensieren anfängt, p_a, den Enddruck der Kondensation p_e; es seien weiter v_1

und v_2 die Volumina von Flüssigkeit und Dampf in einem beliebigen Momente während der Kondensation, v_a und v_e die Anfangs- und Endvolumina, d. h. das Volum der Kohlensäure als gesättigter Dampf und als Flüssigkeit, p_s der konstante Dampfdruck der Kohlensäure, s_1 und s_2 die spezifischen Volumina für Flüssigkeit und Dampf. Es gelten jetzt die folgenden Beziehungen:

$$v_1 + v_2 = v \quad \text{und} \quad \frac{v_1}{v_e} + \frac{v_2}{v_a} = 1\,;$$

die beiden Brüche in letzter Gleichung drücken nämlich die flüssige bzw. die dampfförmige Kohlensäuremenge aus, welche zusammen die ganze Menge ausmachen. Das absorbierte Gas ist proportional $(p - p_s) \times v_1$, die ganze Gasmenge proportional $(p_e - p_s) \times v_e$, daher die nicht absorbierte Menge proportional der Differenz dieser beiden Ausdrücke. Nach den Gasgesetzen sind diese Gasmassen den zugehörigen Produkten von Druck und Volum proportional, was uns also die dritte Beziehung liefert:

$$\frac{(p_e - p_s)\,v_e - (p - p_s)\,v_1}{(p_e - p_s)\,v_e} = \frac{(p - p_s)\,v_2}{(p_a - p_s)\,v_a}\,.$$

Um die fragliche Beziehung zwischen dem Druck p und dem Gesamtvolum v zu erhalten, müssen aus den drei Gleichungen die Größen v_1 und v_2 eliminiert werden. Das Ergebnis dieser Elimination ist folgendes:

$$(p - p_s)\left\{\frac{v - v_e}{p_a - p_s} + \frac{v_a - v}{p_e - p_s}\right\} = v_a - v_s.$$

Es stellt nun $p - p_s$ den Betrag vor, um den der Druck den normalen Dampfdruck p_s übersteigt, und Ähnliches gilt für die Differenzen $p_a - p_s$ und $p_e - p_s$; deutet man diese Erhöhungen der Drucke über den normalen Kondensationsdruck mittels Accenten an, so erhält man:

$$p'\left(\frac{v - v_e}{p'_a} + \frac{v_a - v}{p'_e}\right) = v_a - v_e \text{ oder } p'(v + k_1) = k_2.$$

Die Kurve hat also die Gestalt einer gleichseitigen Hyperbel, und damit ist die experimentell erhaltene Isotherme in Übereinstimmung; man hat offenbar diejenige Strecke der Hyperbel zu nehmen, wo das Volum relativ viel mehr abnimmt, als der Druck zunimmt, und dort ist die Neigung zur Volumachse anfangs bei großem Volum gering, später zunehmend.

Die vollständige Druckvermehrung während der Kondensation hängt von der Menge des beigemischten Gases ab und von dem Werte der Löslichkeit: ist letztere gering, so kann schon eine sehr kleine Unreinigkeit einen merklichen und sogar erheblichen Einfluß ausüben. Ein Gas solcher Reinheit, daß der Druck

bei der Kondensation ganz konstant bliebe, ist wohl kaum zu bereiten. Bei späteren Untersuchungen hat sich die nämliche Erscheinung fast immer gezeigt, auch dann, wenn große Mühe auf die Reinigung der Substanz verwendet war. Einige Physiker haben nun aber gemeint, daß die von Andrews gegebene Erklärung nicht ausreicht, weil sie von der vollständigen Reinheit der von ihnen selbst angewandten Stoffe fest überzeugt waren, und deshalb entweder andere Einflüsse herbeigezogen — wie beispielsweise eine Verdichtung der Dämpfe auf die Glaswand — oder sogar behauptet, daß die Druckänderung eine inhärente Eigenschaft der Körper darstellt und auch bei absolut reinen Stoffen stattfinden würde. Es seien speziell die Untersuchungen von Wüllner und Grotrian[1]), sowie die von Battelli[2]) genannt. Diese Ansichten sind von vielen Untersuchern, wie Tammann[3]), Julius und Smits[4]), Ramsay und Young[5]), Kohnstamm[6]) usw. bestritten worden. Der stärkste Beweisgrund, daß die beobachteten Druckänderungen von Unreinigkeiten herrühren, ist die Tatsache, daß dieselben bei verschiedenen mit den nämlichen Stoffen angestellten Beobachtungen immer verschieden gefunden werden und in einzelnen Fällen kaum merklich waren. Letzteres gilt z. B. für das von Sydney Young mit großer Sorgfalt gereinigte und sehr vollständig untersuchte Isopentan[7]) und wahrscheinlich auch für die Kohlensäure, welche Amagat[8]) bei seinen bekannten Untersuchungen angewandt hat, wiewohl er darüber keine genauen Daten mitgeteilt hat. Auch die Änderung in der kritischen Temperatur und dem kritischen Druck, welche mit einer Änderung in der fraglichen Druckänderung bei der Kondensation Hand in Hand geht, bestätigt die Unreinigkeitstheorie.

---

[1]) A. Wüllner und O. Grotrian, Wied. Ann. **11**, 545 (1880).

[2]) A. Battelli, Ann. Chim. Phys. (6) **25**, 38 (1892); **29**, 239 (1893).

[3]) G. Tammann, Wied. Ann. **32**, 683 (1887).

[4]) H. W. Julius und A. Smits, Kon. Ak. Amsterdam 1897, p. 296.

[5]) W. Ramsay und S. Young, Phil. Mag. (5) **37**, 215 (1894).

[6]) Ph. A. Kohnstamm, Dissertation. Amsterdam 1901, S. 128 ff.

[7]) S. Young, Phil. Mag. (5) **38**, 569 (1894). Siehe weiter eine neue überzeugende Untersuchung Youngs in Journ. de chim. phys. **4**, 425 (1906).

[8]) E.-H. Amagat, Journ. de Phys. (3) **1**, 288 (1892).

Es kommt noch der wichtige Umstand dazu, daß man sich einen veränderlichen Dampfdruck theoretisch kaum denken könnte: es würde dann ein fataler Widerspruch mit der Thermodynamik und der Atomistik vorliegen. Man hat versucht, diesen Widerspruch durch die Annahme molekularer Assoziation bei der Verflüssigung zu heben, das gelingt jedoch nicht, da der theoretische Satz, daß der Dampfdruck bei jeder Temperatur eine konstante Größe ist, von Dissoziation oder Assoziation durchaus unabhängig ist. Daß sich in der ursprünglichen, mehr als 30 Jahre alten Abhandlung von van der Waals über diesen Punkt eine unrichtige Aussage findet[1]), erklärt sich leicht daraus, daß die Thermodynamik zu dieser Zeit noch kaum geschaffen war. Ein Stoff wie Essigsäure, der anormale Dampfdichten aufweist, welche man durch die Hypothese von Assoziation der Moleküle zu Molekülkomplexen zu erklären hat, wird dessen ungeachtet bei bestimmter Temperatur einen konstanten Dampfdruck besitzen, der von den relativen Mengen von Flüssigkeit und Dampf und daher von dem Volum bei der Kondensation unabhängig sein muß. Gleiches gilt für Stoffe, bei denen man aus verschiedenen Gründen ein anormales Molekulargewicht in der Flüssigkeit annimmt, während das Molekulargewicht des Dampfes normal sein kann, die sogenannten „assoziierenden“ Stoffe, wie Wasser, die niederen Alkohole und Säuren usw. Das Gesetz ist also von dem Molekularzustande durchaus unabhängig, solange nur die Substanz aus einer einzigen gebildet ist und nicht ein Gemisch zweier unabhängigen Bestandteile ist.

Betrachtet man die Sache vom molekular-theoretischen Standpunkte, so erkennt man die Notwendigkeit des Gesetzes leicht. Man denke sich einen Gleichgewichtszustand zwischen einer Flüssigkeit und ihrem Dampf bei unveränderlicher Temperatur; nach der Molekulartheorie muß man sich denselben als ein sogenanntes bewegliches Gleichgewicht denken: die Verdampfung der Flüssigkeit und die Kondensation des Dampfes gehen noch immer fort, aber das Gleichgewicht ist dadurch bedingt, daß genau eine gleiche Menge Flüssigkeit verdampft, wie Dampf kondensiert, so daß durch die Flächeneinheit der flüssigen Oberfläche genau gleiche Zahlen von Molekülen in den beiden

[1]) J. D. van der Waals, Kontinuität I, S. 161 (1899) (1873).

Richtungen hindurchfliegen. Diese Zahlen können aber offenbar nur von dem Bewegungszustande in den beiden Phasen in der Nähe der Scheidungsfläche abhängen, und diese Zustände können nur von der Temperatur, nicht von den absoluten oder relativen Mengen der beiden Phasen bedingt sein; gleiches gilt dann für den Gleichgewichtsdruck, den Dampfdruck, der unmittelbar mit dem Bewegungszustande zusammenhängt. Das Gesetz gilt nach dem letzten Kapitel nur genau für flache Scheidungsflächen zwischen Flüssigkeit und Dampf: bei gekrümmten Flächen kommen Abweichungen der Drucke vor; freilich sind diese Unterschiede nur sehr geringfügig und unter normalen Bedingungen direkt ganz unwahrnehmbar, weshalb sie hier zur Erklärung der fraglichen Abweichungen nutzlos sind.

Man hat gegen die Erklärung der fraglichen Abweichungen aus Beimischungen den Einwand erhoben, daß die Natur der beobachteten Druckänderungen mit dieser Erklärung bisweilen im Widerspruch zu stehen scheint; bei der Beurteilung dieser Frage soll man aber erstens bedenken, daß nach der mit Gemischen gesammelten Erfahrung die Natur der Druckänderung von dem Charakter der Beimischung oder Beimischungen abhängen muß und bisweilen ziemlich kompliziert sein könnte; und zweitens, daß infolge der langsamen Diffusion in gemischten Stoffen und der ungleichen Kondensierbarkeit der Komponenten die Homogenität der Stoffe öfters gestört werden muß; die unvollständige Mengung der Substanzen aber kann große und unregelmäßige Abweichungen zur Folge haben, welche eine numerische Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie ganz verdecken würden. Es läßt sich dort, wo genügende Daten vorliegen, zeigen, daß die Unreinigkeiten der angewandten Substanzen, welche sich aus den nicht ganz konstanten Siedepunkten erkennen lassen, zur Erklärung der beobachteten Druckänderungen der Größenordnung nach vollständig genügen [1]).

Wir wollen aus den obigen Gründen annehmen, daß die bei niederen Temperaturen erhaltenen Anomalien sich aus den Unreinigkeiten der verwendeten Substanzen genügend erklären, und jetzt zur Behandlung der im kritischen Gebiete beobachteten

[1]) Ph. A. Kohnstamm, Dissertation. Amsterdam 1901, S. 128 ff.

Erscheinungen schreiten, welche mit der gewöhnlichen Theorie scheinbar nicht zu vereinigen sind.

Literatur.

H. Herwig, Pogg. Ann. **137**, 592 (1869).
A. Wüllner und O. Grotrian, Wied. Ann. **11**, 545 (1880).
G. Tammann, Wied. Ann. **32**, 683 (1887).
E.-H. Amagat, Journ. de Phys. (3) **1**, 288 (1892).
A. Battelli, Ann. chim. phys. (6) **25**, 38 (1892); **29**, 239 (1893).
W. Ramsay und S. Young, Phil. Mag. (5) **37**, 215 (1894).
S. Young, Phil. Mag. (5) **38**, 569 (1894); Journ. de chim. phys. **4**, 425 (1906).
H. W. Julius und A. Smits, Kon. Ak. Amsterdam 1897, p. 296.
B. Weinstein, Thermodynamik, S. 440. Braunschweig 1901.
Ph. A. Kohnstamm, Dissertation. Amsterdam 1901, S. 128 ff.

B. Kritische Erscheinungen.

Erwärmt man eine teilweise flüssige und teilweise dampfförmige Substanz in einem Rohre von angenähert konstantem Volumen, wie bei dem ursprünglichen Versuche von Cagniard de la Tour, so gibt es nach der Theorie eine dreifache Möglichkeit. Ist nur wenig Flüssigkeit im Rohre vorhanden, so wird dieselbe beim Erwärmen verdampfen und kann ganz verschwinden, ehe die kritische Temperatur erreicht ist. In der Fig. 3 wird der Zustand bei teilweiser Verflüssigung, wie wir gesehen haben, durch einen Punkt auf einer der horizontalen Geraden dargestellt, und die relativen Mengen von Flüssigkeit und Dampf ergeben sich, wie wir hier nicht näher zu zeigen brauchen, als das Verhältnis zwischen den beiden Stücken, in welche der fragliche Punkt die Gerade teilt; im zunächst angenommenen Falle liegt dieser Punkt also relativ nahe dem Punkte D, und man wird nun bemerken, wie bei Erwärmung in einem konstanten Volumen der Punkt der Sättigungskurve an der Dampfseite immer näher kommt, d. h. die Flüssigkeit nimmt ab und verschwindet zuletzt vollständig. Ist zweitens die Substanz bei niederer Temperatur größtenteils flüssig, so wird beim Erwärmen das Dampfvolum sich vermindern, die Flüssigkeit zunehmen, und es kann jetzt dieselbe unterhalb der kritischen Temperatur den Raum vollständig ausfüllen. In beiden genannten Fällen wird daher das kritische Phänomen nicht wahrnehmbar sein. Bei mittlerer

Füllung des Rohres dagegen bleibt die Flüssigkeitsoberfläche im Rohre sichtbar, sie wird allmählich flacher und verschwindet bei der kritischen Temperatur in der beschriebenen Weise. Da nach der Theorie das kritische Phänomen nur einem Punkte und daher nur einem bestimmten Volum zugehört, so könnte das Experiment nur dann gelingen, falls das Volumen des Rohres genau gleich dem kritischen Volum der angewendeten Substanzmenge wäre.

Das Experiment ist nun jedoch mit dieser theoretischen Folgerung im Widerspruch: auch wenn das Volum ziemlich erheblich von dem kritischen verschieden ist, wird das Phänomen noch wahrgenommen: ist das Volum kleiner als das kritische, so beobachtet man das Verschwinden des Meniskus oberhalb der Mitte des Rohres, um so höher, je kleiner das Volum ist, und umgekehrt, wenn das Volum zu groß ist.

Einfluß der Schwere.

Ehe wir die weiteren Abnormitäten mitteilen, wollen wir schon hier eine mögliche Erklärung eines solchen Einflusses des Volumens auf die Stelle, wo das kritische Phänomen sich im Rohre zeigt, mitteilen. Es hat Gouy[1]) die Erklärung in dem Einfluß der Schwere gesucht; diese hat bekanntlich zur Folge, daß in einer vertikalen Säule einer Substanz der Druck und daher die Dichtigkeit allmählich mit der Höhe abnimmt. Während die dadurch bedingten Dichtigkeitsunterschiede in einer kurzen Säule, wie dieselbe hier in Betracht kommt, bei gewöhnlicher Temperatur ganz zu vernachlässigen sind, gilt das nicht in der kritischen Gegend, wo die Isothermen der X-Achse fast parallel verlaufen und daher die Zusammendrückbarkeit besonders groß ist. Die Schwere hat also zur Folge, daß auf einer bestimmten Höhe der kritische Zustand sich vorfinden kann, während oberhalb derselben die Dichte merklich kleiner, unterhalb dagegen größer ist; macht man dann durch Volumverminderung die mittlere Dichtigkeit größer, so wird, genau wie es beobachtet wird, der Punkt der kritischen Dichte steigen und umgekehrt bei Vergrößerung des Volums fallen. Damit ist also das Ergebnis der Versuche wenigstens qualitativ vollständig erklärt. Für Kohlen-

[1]) Gouy, Compt. rend. **115**, 720 (1892); **116**, 1289 (1893).

säure ist die Gestalt der kritischen Isotherme mit ziemlicher Genauigkeit bekannt, und es konnte also Gouy in diesem Falle auch die möglichen Abweichungen der Dichte bei Höhenunterschieden ausrechnen. Das Ergebnis dieser Rechnung ist in der nachfolgenden Tabelle enthalten.

$\frac{v - v_k}{v_k}$	h (mill.)	$\frac{v - v_k}{v_k}$	h (mill.)
0,030	+ 37,38	— 0,001	— 0,00193
20	12,50	2	0,0157
10	1,745	3	0,0536
5	0,229	5	0,235
3	0,0506	10	2,117
2	0,0151	20	18,46
1	0,00193	30	67,47
0,000	0		

In dieser Tabelle ist der Punkt, wo die kritische Dichte besteht, mit $h = 0$ bezeichnet; die Tabelle gibt die prozentuale Änderung der Dichte mit der Höhe an: es ist offenbar die Änderung am schnellsten in der Nähe des kritischen Punktes. Es nehme nun z. B. die Substanz beim kritischen Punkte eine Länge des Rohres von ungefähr 4 cm ein; hat man dann das eine Mal den Meniskus nahe dem Quecksilber, das andere Mal nahe der Spitze des Rohres, so wird nach der Tabelle die mittlere Dichte der Substanz im ersteren Falle so ungefähr 3, im zweiten $2^1/_2$ Proz. von der kritischen Dichte abweichen: die beiden Volumina der Substanz unterscheiden sich also um 5 bis 6 Proz. Mit diesem Ergebnis der auf der entwickelten Theorie fußenden Rechnung sind die vom Verfasser [1]) mit Kohlensäure auf experimentellem Wege gefundenen Zahlen in guter Übereinstimmung; in diesem Falle war die Länge der Kohlensäuresäule im kritischen Zustande ungefähr gleich der oben angenommenen; wurde nun das Volum um 3 Proz. vergrößert oder verkleinert, so verschwand der Meniskus am Unterende bzw. am Oberende der Säule, aber in beiden Fällen bei der nämlichen Temperatur, wie es die Theorie erfordert.

[1]) J. P. Kuenen, Commun. Phys. Lab., Nr. 8. Leiden 1893.

Es sei hier sogleich bemerkt, daß diese Übereinstimmung mit der Theorie nur unter sehr speziellen Bedingungen zu erreichen ist: erstens war die Kohlensäure, welche in dem Experiment verwendet wurde, sehr rein, und zweitens wurde die Substanz jedesmal nach einer Änderung des Volums energisch gerührt, damit die Homogenität derselben fortwährend gesichert war. Das Rühren geschah mittels eines eisernen Stäbchens, welches in dem Rohr eingeschlossen war und durch einen Elektromagneten auf und nieder bewegt werden konnte. Der große Einfluß der Durchmischung der Substanz auf die kritischen Erscheinungen war schon von Gouy bemerkt, und sie wurde von ihm durch wiederholtes Umkehren des in Verwendung kommenden Cagniard de la Tourschen Röhrchens erreicht. Auf diesen Einfluß kommen wir noch näher zu sprechen. Wahrscheinlich hängt derselbe mit den kleinen Unreinigkeiten der Stoffe zusammen.

Weitere anormale Erscheinungen.

Betrachten wir jetzt die weiter beobachteten Anomalien. Wenn man die Erwärmung bis zum kritischen Punkte ohne Rühren, wie es fast immer geschieht, vornimmt, so ergibt sich, daß nach dem Verschwinden des Flüssigkeitsmeniskus der Stoff noch nicht homogen in dem Raume verteilt ist: an der Stelle, wo der Meniskus verschwunden ist, zeigt sich eine Abnormität in der Lichtbrechung, welche noch viele Grade oberhalb der kritischen Temperatur zu erkennen ist. Wenn man jetzt die Temperatur wieder erniedrigt, findet die Nebelbildung, welche der eigentlichen Kondensation vorangeht, nicht mit gleicher Stärke durch das ganze Rohr statt, wie man es bei vollständiger Homogenität erwarten möchte, sondern, wenn man nicht zu lange oder zu hoch erwärmt hat, fast ausschließlich in der Nähe der Stelle, wo zuvor die flüssige Oberfläche verschwunden war, und es kommt dieselbe dann in der nämlichen ruhigen Weise, wie sie vorher verschwand, wieder zum Vorschein, als ob der Nebel an der genannten Stelle gewissermaßen latent fortgedauert hätte.

Auch durch direkte Messung hat man bestätigt, daß die Substanzen in den beiden Rohrhälften, wo sich die Flüssigkeit und der Dampf vorfanden, noch nach dem Verschwinden des Meniskus physikalisch verschieden bleiben: beispielsweise ist die Dichtig-

keit in der unteren Hälfte des Rohres noch erheblich größer als im oberen Teile; ein entsprechender Unterschied findet sich in dem Brechungsindex, und wenn man die Flüssigkeit durch Lösung eines Farbstoffs etwas färbt, wie z. B. Kohlensäure mit Jod, so zeigt sich nach dem Verschwinden des Meniskus noch ein starker Farbenunterschied zwischen den beiden Hälften des Rohres, welcher auf ein größeres Lösungsvermögen in dem unteren Teile hinweist.

Um die fraglichen Abweichungen leicht beobachten zu können, hat man dem Rohre vielfach besondere Formen gegeben. Wie schon aus dem oben Besprochenen hervorgeht und weiter unten näher bestätigt werden soll, sind die beobachteten Unterschiede keine bleibenden, sondern es gleichen sich dieselben wenigstens größtenteils mit der Zeit aus. Es wandte daher Ramsay [1]) ein in der Mitte kapillar verjüngtes Rohr an, wodurch die Ausgleichung der Unterschiede noch verzögert wurde. Cailletet und Colardeau [2]) kondensierten Kohlensäure von oben in dem einen Schenkel eines O-Rohres, dessen untere Biegung etwas Schwefelsäure enthielt: es zeigte sich in derselben ein von der höheren Dichte der flüssigen Kohlensäure bedingter Niveauunterschied. Beim Erhitzen über die kritische Temperatur blieb diese Differenz teilweise fortbestehen, was wieder auf das Fortdauern des Dichteunterschiedes zwischen den beiden Seiten hinweist. Beim Kühlen des Rohres bildet sich die Flüssigkeit vorzugsweise auf der Seite, wo sich vorher die Flüssigkeit befand, speziell wenn man nicht zu weit über die kritische Temperatur erhitzt und die Erhitzung nicht zu lange fortsetzt.

Man hat auch ein umgekehrtes U-Rohr verwendet, in dessen einem Schenkel von oben die Flüssigkeit kondensiert wird; nach Erhitzung und darauf folgender Abkühlung erscheint die Flüssigkeit wieder in dem nämlichen Schenkel wie vorher [3]).

Galitzine [4]) wandte ein aufrechtes U-Röhrchen an, welches teilweise mit Quecksilber gefüllt war, über dem sich an beiden Seiten ungleiche Mengen von Äther befanden. Es wurde dann

---

[1]) W. Ramsay, Proc. R. S. L. **30**, 323 (1880); **31**, 194 (1881).

[2]) L. Cailletet und E. Colardeau, Compt. rend. **108**, 1280 (1889).

[3]) A. Battelli, Ann. chim. phys. (6) **29**, 400 (1893).

[4]) B. Galitzine, Wied. Ann. **50**, 521 (1893).

das Rohr bis zum Verschwinden der Menisci erhitzt und aus dem Volumen an beiden Seiten die Dichtigkeiten berechnet: dieselben ergaben sich viel größer an der Seite, wo sich die meiste Flüssigkeit befand, und die Größenordnung derselben ist viel höher als die, welche nach der oben betrachteten Berechnung von Gouy in einer vertikalen Säule von der Schwere hervorgerufen werden.

De Heen und Dwelshauvers-Dery[1]) haben einen Apparat verwendet, welcher aus zwei übereinander liegenden Zylindern bestand, welche mittels eines Hahnes miteinander in und außer Verbindung gesetzt werden konnten, während ihr Volum mit Hilfe von Kolben beliebig geändert werden konnte. Es wurde dann das untere Reservoir mit Flüssigkeit gefüllt und, nachdem bei bestimmter Temperatur das Gleichgewicht zwischen oben und unten sich eingestellt hatte, nach Schließen des Hahnes der Inhalt der beiden Zylinder festgestellt und daraus die Dichtigkeit der Substanz berechnet. Es ergab sich nach dieser Methode erstens, daß die Dichtigkeiten sowohl des Dampfes wie der Flüssigkeit unterhalb der kritischen Temperatur Unterschiede aufweisen können, welche bei Annäherung an den kritischen Punkt allmählich zunehmen, und zweitens, daß nach Überschreiten dieses Punktes noch Dichteunterschiede übrig bleiben. Bei der kritischen Temperatur selbst unterscheiden sich die Dichtigkeiten der beiden Phasen im Momente des Verschwindens des Meniskus noch sehr erheblich, nach de Heen im Maximum ungefähr wie 1 : 2: es wäre also hier die Dichtigkeit einer Substanz nicht eine von der Temperatur und dem Druck vollständig bestimmte Größe, sondern auch davon abhängig, ob die Substanz bei niederer Temperatur flüssig oder dampfförmig war.

Galitzine und Wilip[2]) haben den Unterschied zwischen den beiden Räumen, welche zuvor Flüssigkeit und Dampf enthielten, durch Messung des Brechungsindex bestätigen können, und Hagenbach[3]) hat gezeigt, daß die beiden fraglichen Substanzmengen bei Salzlösungen in schwefliger Säure eine verschiedene Leitfähigkeit besitzen.

---

[1]) P. de Heen, Bull. Ac. R. Belg. (3) **31**, 147, 379 (1896).

[2]) B. Galitzine und J. Wilip, Rapp. du Congr. Intern. de Phys. Paris 1900, **1**, 668. — Bull. Ac. Imp. St. Pétersb. (5) **11**, 117 (1899).

[3]) A. Hagenbach, Drudes Ann. **5**, 276 (1901).

Endlich hat Teichner[1]) die Dichtigkeiten in einer möglichst direkten Weise mit Hilfe von kleinen gläsernen Schwimmkörpern, wie sie schon von Faraday verwendet waren, bestimmt; er bestätigte nach dieser Methode das Vorhandensein einer größeren Dichte in der unteren Hälfte des Rohres nach Verschwinden der flüssigen Oberfläche und fand weiter, daß der Übergang zwischen den beiden Zuständen hauptsächlich nahe der Stelle des verschwundenen Meniskus stattfindet; oberhalb und unterhalb dieser Übergangszone sind die Dichtigkeitsänderungen nur geringfügig.

Übergangszustände.

Bei der Beurteilung dieser merkwürdigen Erscheinung muß fortwährend der wichtige Umstand im Auge behalten werden, daß die beobachteten Unterschiede zwischen den beiden Raumteilen, welche anfangs Flüssigkeit und Dampf enthielten, keine bleibenden sind, sondern mit der Zeit allmählich, wo nicht ganz, dennoch größtenteils verschwinden; letzterer Vorgang ist gewöhnlich ein äußerst langsamer, aber der Endzustand, wo die Dichtigkeiten fast vollständig ausgeglichen sind, kann durch Rühren unmittelbar hervorgerufen werden. Auch unterhalb der kritischen Temperatur sind bisweilen ähnliche langsame Änderungen in der Verteilung der Substanz im Beobachtungsrohre bemerkt worden: erwärmt man bis auf wenige Grade unter der kritischen Temperatur, hält dann sowohl die Temperatur wie das Volum konstant und beobachtet den Stand des Meniskus, so nimmt man eine langsame Steigung desselben wahr[2]); dieselbe rührt nicht so sehr von einer Vergrößerung der Flüssigkeitsmasse, als von einer Verminderung der Flüssigkeitsdichtigkeit her: es ist also auch dort, wie oberhalb der kritischen Temperatur, die Dichtigkeit der unteren Röhrenhälfte in den fraglichen Übergangszuständen zu hoch.

Man hat es also bei der fraglichen Erscheinung nicht mit Gleichgewichten, sondern, wenigstens größtenteils, mit Übergangszuständen zu tun; nun beschäftigt sich aber die Andrews-

---

[1]) G. Teichner, ebenda **13**, 595 (1904).

[2]) Gouy, Compt. rend. **116**, 1289 (1893). — F. V. Dwelshauvers-Dery, Bull. Acad. R. Belg. (3) **30**, 570 (1895). — B. Galitzine, Wied. Ann. **50**, 540 (1893).

van der Waalssche Theorie ausschließlich mit ersteren, und daraus ersieht man sofort, daß die obigen Erscheinungen, soweit dieselben nicht permanente Zustände betreffen, über die Gültigkeit jener Theorie gar nichts aussagen können. Damit ist natürlich nicht gemeint, daß die beobachteten zeitlichen Abnormitäten nicht in sich selbst interessant sind und einer sorgfältigen Betrachtung bedürfen; aber dieses Problem soll nicht, wie es von den Anfechtern der Theorie fast immer getan ist, mit der Frage nach der Gültigkeit der letzteren konfundiert werden.

Präzisierung des Problems.

Das vorliegende Problem teilt sich daher in zwei wohl zu unterscheidende Thesen: 1. Welche Abweichungen von der Theorie zeigen sich, wenn die Substanzen immer im Endzustande sich befinden? 2. Wie lassen sich die auffallenden Verzögerungserscheinungen in der Annäherung an das Gleichgewicht in der Nähe des kritischen Punktes erklären?

Was die erstere Frage anbetrifft, so wurde schon oben behauptet, daß dort, wo die Phasen bzw. die Rohrhälften miteinander in Berührung bleiben, die Abweichungen von der Theorie im Endzustande praktisch verschwinden: die noch übrigbleibenden ganz kleinen Unterschiede in der Dichtigkeit können, wie oben dargetan wurde, ganz aus der Wirkung der Schwere erklärt werden. Darüber sind fast alle Beobachter, auch Gegner der Theorie, wie Galitzine in seiner letzten Arbeit, Teichner usw., einig. Sind die beiden Raumteile dagegen voneinander abgesperrt, so dauern natürlich die Unterschiede fort: das war z. B. in den Experimenten von de Heen und dem Versuche von Galitzine mit dem U-Rohr der Fall. Erstere sind von Kamerlingh-Onnes[1]) einer eingehenden Kritik unterzogen und teilweise wiederholt worden: die von de Heen erhaltenen veränderlichen Dichtigkeiten von Flüssigkeit und Dampf unterhalb der kritischen Temperatur können daraus erklärt werden, daß der Meniskus unsichtbar war, und es demzufolge unmöglich war, zu beurteilen, ob derselbe sich im Momente des Schließens des Hahnes an der richtigen Stelle, d. h. beim Hahne selbst befand. Es können sich

---

[1]) H. Kamerlingh-Onnes, Comm. Phys. Lab., Nr. 68. Leiden 1901.

daher die gefundenen Dichtigkeiten teilweise auf nicht homogene Zustände beziehen und deshalb wertlos sein. Auch in anderen Hinsichten ist die Methode so wenig einwurfsfrei, daß man kaum geneigt sein wird, die Ergebnisse, welchen die besten nach anderen Methoden erhaltenen Resultate und die Theorie so auffallend widersprechen, als richtig zu acceptieren. Auch gegen die Anwendung der Methode oberhalb der kritischen Temperatur bestehen wichtige Bedenken: es haben wahrscheinlich Temperaturunterschiede zwischen den beiden Zylindern und möglicherweise auch Druckdifferenzen die Messungen beeinflußt: doch ist kaum anzunehmen, daß die großen Verschiedenheiten in der Dichtigkeit ganz von diesen störenden Umständen verursacht sein können, da ja z. B. Galitzine nach seiner oben erwähnten einwurfsfreien Methode ähnliche Unterschiede erhalten hat.

Versuche von Galitzine. Einfluß von Beimischungen.

Der Verfasser[1]) hat die Galitzineschen Versuche wiederholt und dabei gefunden, daß die anormalen Dichtigkeiten kleiner sind, je reiner die Substanz ist, und daß dieselben wahrscheinlich ganz von diesen Unreinigkeiten, speziell von den permanenten Gasen, welche sich an der Dampfseite des U-Röhrchens befinden, herrühren: sogar, wenn der Äther durch Auskochen von aller Luft befreit wird, kann durch die Zerlegung desselben beim Abschmelzen des Rohres so viel Gas gebildet werden, daß dadurch die Erscheinungen erklärt werden können. Der Einfluß von einem Gase an der Dampfseite des Röhrchens zeigt sich in der folgenden Tabelle: in diesem Falle war das Röhrchen sehr dünn ausgezogen worden, damit beim Abschmelzen nur sehr kurz zu erhitzen war, und die beobachteten Dichteunterschiede Δ in den beiden Röhrenhälften sind dementsprechend ganz geringfügig (in Galitzines Versuchen betrugen dieselben bisweilen 15° oder 20° oberhalb der kritischen Temperatur noch 20 Proz.); es wurde nun das Rohr geöffnet, etwas Luft eingelassen und der Versuch wiederholt. Man bemerkt den außerordentlichen Einfluß dieser kleinen Luftmenge auf die Dichtigkeiten.

[1]) J. P. Kuenen, Comm. Phys. Lab., Nr. 17. Leiden 1895.

a) Vor dem Einlassen der Luft		b) Nach dem Einlassen der Luft	
Temperatur	Δ (Proz.)	Temperatur	Δ (Proz.)
197,3	+ 2,3	197,9	+ 32
199,6	+ 1,4	207,3	+ 18
202,3	— 0,2	228,2	+ 8,8
204,1	+ 0,5		
223,5	+ 0,2		

Dieses experimentelle Resultat, welches den großen Einfluß einer kleinen Unreinigkeit auf die Dichte darstellt, ist im allgemeinen mit den Eigenschaften von Gemischen und mit der Theorie von Gemischen in Übereinstimmung; ohne auf dieselbe einzugehen, wollen wir hier nur mitteilen, daß zwei Gemische, welche verschiedene und sehr kleine Mengen der einen Komponente enthalten, unter gleichem Druck in der Nähe des kritischen Punktes relativ stark in ihrer Dichte sich unterscheiden werden; der Einfluß eines etwaigen Druckunterschiedes zwischen den beiden Seiten des Rohres, der sich aus der Niveaudifferenz des Quecksilbers herleiten läßt, kann gesondert in Rechnung gezogen werden.

Verschaffelt[1]) hat über diesen Einfluß eine Rechnung angestellt, welche das Obige vollständig bestätigt. Er betrachtet solche Gemische, deren Eigenschaften experimentell genügend feststehen, wie z. B. von Kohlensäure mit Wasserstoff oder Sauerstoff; er nimmt dann einen gewissen bestimmten kleinen Unterschied der Konzentration der Beimischung in den beiden Substanzmengen an; der fragliche Unterschied der Dichtigkeiten hängt dann noch von der Temperatur, von der mittleren Dichte und von der mittleren Konzentration der beiden Substanzmengen ab. Die erste Tabelle zeigt, welche Unterschiede Δ bei verschiedenen Temperaturen zu erwarten sind, falls die eine Menge reine Kohlensäure wäre, die zweite die angegebenen Beimischungen x von Sauerstoff enthielte. x ist die molekulare Konzentration des Sauerstoffs, die Zahl der Gramm-Molekeln oder Molen pro Molekül des Gemisches:

[1]) J. E. Verschaffelt, Commun. Phys. Lab. (Nr. 85 bis 96), Suppl. 10. Leiden 1904; Kon. Ak. v. Wet. Amsterdam, Dez. 1904.

t	$x = 0{,}001$	$x = 0{,}0005$	$x = 0{,}0001$
31,0°	$\varDelta$ = 36 Proz.	$\varDelta$ = 30 Proz.	$\varDelta$ = 17 Proz.
31,5	24 "	17 "	6 "
32	17 "	10 "	2,5 "
33	12 "	5 "	0,5 "
34	6 "	3 "	0,5 "

Die mittlere Dichtigkeit ist hier gleich der kritischen Dichte angenommen.

In der zweiten Tabelle findet man für eine Temperatur von 31° und eine Konzentrationsdifferenz von 0,001 die Abhängigkeit der Abweichung $\varDelta$ von der mittleren Dichte d: letztere Größe ist in der kritischen Dichte d_k ausgedrückt.

$d = 1{,}3\,d_k$	$\varDelta$ = 3 Proz.
1,2	8 "
1,1	24 "
1,0	36 "
0,9	24 "
0,8	6 "
0,7	1,5 "

Die Abweichung ist also am größten, wenn die Dichtigkeit gleich der kritischen ist, wo die Kompressibilität am größten ist. Die dritte Tabelle zeigt den Unterschied der Dichtigkeiten für verschiedene Konzentrationen x_1 und x_2 für die beiden Stoffmengen: der Unterschied der letzteren ist immer gleich 0,001 und die Dichtigkeit gleich der kritischen angenommen worden.

x_1	x_2	
0,000	0,001	= 36 Proz.
0,0045	0,0055	17 "
0,0095	0,0105	12 "
0,0145	0,0155	6 "

Für einen bestimmten Unterschied der Konzentration der Unreinigkeit in den beiden Substanzmengen ist daher die Abweichung um so größer, je reiner die Substanz ist.

Das hier als Beispiel gewählte Gemisch von Kohlensäure mit Sauerstoff darf als typisch angesehen werden, und es ergibt sich daher als Gesamtresultat, daß Dichteunterschiede bis 40 Proz.

durch die Anwesenheit von Unreinigkeiten von der Größenordnung 0,001 Mol. genügend erklärt werden können, was mit dem Ergebnis der Experimente in Einklang ist. Es scheint hier also kein Grund für die Annahme von der Unrichtigkeit der Theorie vorzuliegen.

Was hier für die Dichteunterschiede im Versuch von Galitzine bewiesen ist, ist nun auch auf die unter anderen Umständen beobachteten Dichteunterschiede anwendbar; auch dort, wo die beiden Phasen miteinander in Berührung bleiben, werden der langsamen Auflösung und Diffusion der anwesenden Gasmengen zufolge kleine Unterschiede der Konzentration dieser Beimischung in den beiden Stoffmengen nach Verschwinden des Meniskus bestehen können, während der Druck in beiden gleich groß ist, wenn man von dem geringen Einfluß der Schwere hier absieht. Man könnte die Sache vielleicht so auffassen, daß die beigemischten Gase auf die Flüssigkeit in der unteren Hälfte des Raumes einen kleinen Überdruck ausüben, welcher in der Nähe des kritischen Punktes, wo die Zusammendrückbarkeit anomal hoch ist, die Dichtigkeit der Flüssigkeit merklich erhöhen müßte. Nun müssen aber in diesem Falle, wo die beiden Substanzmengen miteinander in Berührung bleiben, die fraglichen Unterschiede allmählich durch Mischung der Röhrcheninhalte verschwinden. Nach dieser Auffassung ist das allmähliche Verschwinden einfach einem Diffusionsvorgange zuzuschreiben, was mit dem Charakter dieser Erscheinung vollständig stimmt.

Es scheint, daß der Dichteausgleich mit merkbarer Abkühlung der sich ausdehnenden Schichten verbunden ist. Villard [1]) fand eine bestimmt niedrigere Temperatur sowohl in den unteren als in den oberen Schichten. Diese Temperaturdifferenz muß wohl mit Traube [2]) wenigstens teilweise als die Folge der Dichtigkeitsänderungen betrachtet werden, nicht als erklärende Ursache des Dichteunterschiedes.

Daß dort, wo man absichtlich andere Stoffe, wie Farbstoffe oder Salze, mit der Hauptsubstanz mischt, Dichte- und andere Unterschiede bestehen, kann nach dem Obigen nichts gegen die Theorie beweisen.

---

[1]) P. Villard, Ann. chim. phys. (7) **10**, 387 (1897); Journ. de Phys. (3) **5**, 257 (1896).

[2]) J. Traube, Drudes Ann. **8**, 267 (278) (1902).

Man hat gegen die obige Erklärungstheorie aus Unreinigkeiten u. a. geltend gemacht, daß eine absichtliche Vermehrung der Unreinigkeit keine Vergrößerung der Abweichungen hervorruft: das ergab sich z. B. bei Versuchen von Galitzine[1]); das Entgegengesetzte läßt sich jedoch aus dem oben zitierten Versuche des Verfassers herleiten, wo die Zufügung von Luft die fragliche Dichtedifferenz erst zum Vorschein kommen ließ. In diesem Zusammenhange sei auch auf die interessante letzte Tabelle von Verschaffelt hingewiesen: daraus ersieht man, daß, je unreiner die Substanz schon ist, desto geringer der Effekt einer weiteren Vermehrung von Beimischung sein wird.

Andere Erklärungsversuche.

Traube[2]) stellte sich das langsame Verschwinden der Unterschiede oberhalb der kritischen Temperatur anders vor: er verwirft die obige Beimischungstheorie und meint, daß der Übergang der dichteren Flüssigkeitszustände in die leichteren Dampfzustände eine gewisse Zeit erfordern könnte: er nimmt dazu als Hypothese verschiedene Molekularzustände in den beiden Fällen an, deren Übergang ineinander einen langsamen Prozeß darstellen könnte. Diese für den genannten Zweck eingeführte Hypothese ist aber erstens unnötig und zweitens mit aller für einheitliche Substanzen gewonnenen Erfahrung im Widerspruch; unter allen anderen Umständen erreichen dieselben ihren Gleichgewichtszustand unmittelbar ohne jede Retardation, und dieser ist auch ganz von den anzunehmenden Molekularzuständen der Stoffe unabhängig; es wäre also äußerst fremdartig, wenn sich in diesem einen Falle gerade eine Ausnahme von der allgemeinen Regel vorfände.

Was die speziellen zur Erklärung der fraglichen Anomalien ausgearbeiteten Molekulartheorien anbetrifft, so sei nochmals darauf hingewiesen, daß die Kontinuitätstheorie von denselben unabhängig ist; Anhänger derselben sowie Gegner können sich den Molekularzustand von Flüssigkeiten noch so denken wie sie wollen. Es finden sich in den Schriften derjenigen, welche

---

[1]) B. Galitzine, Wied. Ann. 50, 521 (1893).

[2]) l. c.

die Gültigkeit der Theorie im kritischen Gebiete bezweifeln, eine Reihe von Betrachtungen über die Richtigkeit der Theorie vor, welche die Frage gar nicht berühren: andererseits auch Behauptungen, welche mit der Theorie sich nicht vereinigen, aber sich doch nicht in eine zusammenhängende Gegentheorie zusammenfügen lassen: wenigstens muß der Verfasser gestehen, daß ihm dies nicht gelungen ist. Die folgende Idee kommt immer wieder zum Vorschein: bei der kritischen Temperatur verschwindet der Meniskus, nicht weil die Phasen identisch werden, sondern weil dieselben die Eigenschaft erlangen, sich in allen Verhältnissen zu lösen. Das kann jedoch nicht so aufgefaßt werden, als ob in der homogenen Masse noch eine Flüssigkeit und ein Dampf zu unterscheiden wäre: das ist eben mit dem Begriff von „homogen" nicht vereinbar; es hat keinen Sinn, in einer homogenen Phase einer einzigen Substanz noch zwei Zustände als latent vorhanden anzunehmen. Auch ist unerklärlich, wie de Heen [1]) und Traube [2]) im kritischen Punkte von dem Vorhandensein eines „Übergangspunktes" reden können: dieser Begriff ist hier, wie nicht näher gezeigt zu werden braucht, nicht anwendbar. Versucht man die Auffassung der Gegner der Theorie, wie es doch wohl möglich sein muß, in dem Druckvolumdiagramm zum Ausdruck zu bringen, so scheint wohl der einzige Weg zu sein, sich den oberen Teil der Sättigungskurve durch eine der X-Achse parallele Gerade gleichsam abgeschnitten zu denken; die Temperatur auf dieser Geraden ist dann die, bei der der Meniskus verschwindet, und die Isothermen, welche höheren Temperaturen zugehören, müssen auch noch ein gerades, der X-Achse paralleles Stück besitzen, wo nach de Heen [3]) der Zustand nicht mehr von Temperatur und Druck vollständig bestimmt ist, gerade wie es nach der Theorie und der bei niedrigen Temperaturen gewonnenen Erfahrung sein sollte, falls es zwei statt nur eine Phase gäbe. Offenbar kommt man auf diesem Wege mit der Thermodynamik in schroffen Widerspruch, und betrachtet man die Sache vom Standpunkte der molekularen Theorie, so ist es wohl als ganz

[1]) l. c. und Bull. Ac. R. Belg. 24, 96, 268 (1892); 25, 14 (1893). — P. de Heen und F. V. Dwelshauvers-Dery, ebenda 30, 570 (1895); 31, 277 (1896).

[2]) l. c. p. 291.

[3]) l. c.

unwahrscheinlich zu betrachten, daß es je gelingen werde, sich den Molekularzustand so zu denken, daß der Druck in einem beschränkten Gebiete von der Dichte der homogenen Masse, nicht nur angenähert, sondern ganz unabhängig sein würde: die hierauf zielenden Versuche von de Heen, der einen veränderlichen Assoziationsgrad, und von Traube, der zwei Gattungen von Molekülen annimmt, reichen für den fraglichen Zweck, wie schon erwähnt, gar nicht aus. Wie man sich den Molekularbau auch denken möge, Kompression einer homogenen Masse wird immer Druckvermehrung zur Folge haben.

Es bleibt auch ein Rätsel, wie die nach oben gestaltete Isotherme bei niedriger Temperatur in die Thomsonsche doppelt gebogene übergeht und bei höherer Temperatur in die normale; es sei denn, wie es die Gegner der Theorie, um konsequent zu bleiben, tun sollten, daß man die ganze Kontinuitätstheorie verwerfen und das Bestehen einer sich mit der Temperatur allmählich ändernden Isothermengestalt einfach leugnen wollte. Hätten sich die Gegner der Theorie immer klar gemacht, welche Konsequenzen ihre Annahmen nach sich ziehen, so hätten sie wohl nicht so leichtfertig die übrigen Erklärungsversuche der beobachteten Anomalien verworfen.

Ein weiterer Versuch, die Erscheinung theoretisch ohne Zuhilfenahme der Unreinigkeiten zu erklären, ist von Bakker[1]) gemacht worden; er hat die Wirkung der Kapillarität und die Konstitution der Grenzschicht zur Erklärung herbeigezogen. Nach der van der Waalsschen Theorie der Kapillarität soll die Dicke der Grenzschicht nahe unterhalb der kritischen Temperatur zunehmen und schließlich nach Bakker die Schicht sich so weit ausdehnen können, daß eine scheinbare Kontinuität entsteht, während die beiden Phasen noch immer fortbestehen. Vielleicht ließe sich die Richtigkeit dieser Theorie näher bestätigen, aber das Prinzip wäre jedenfalls nur in einem sehr beschränkten Gebiete anwendbar: die fraglichen Unterschiede der Dichtigkeit, warum es sich hier handelt, welche wenigstens 50 Proz. betragen, und nach den meisten Beobachtern durch Rühren verschwinden und nicht wieder zurückkehren, fallen offenbar ganz außer den Rahmen dieser Theorie.

---

[1]) G. Bakker, Drudes Ann. **15**, 543 (1904); Zeitschr. f. physik. Chem. **49**, 609 (1904).

Es sei auch noch kurz auf gewisse andere in der kritischen Region zu beobachtende Erscheinungen hingewiesen, welche als Beweisgrund gegen die Andrewssche Theorie angeführt worden sind; es sind dies die sogenannten Schlieren und Nebel von verschiedener Beschaffenheit. Eine nähere Beschreibung dieser interessanten und noch wenig verstandenen Phänomene können wir hier nicht geben: die Schlierenbildung deutet wohl auf Inhomogenität hin, entweder die Folge von einer noch nicht gleichmäßigen Temperatur oder auch von nicht gleichmäßiger Mischung der Hauptsubstanz und Beimischung. Arbeitet man nur mit Gleichgewichtszuständen, indem man die Substanz durchrührt, so tritt diese Erscheinung ganz in den Hintergrund: sehr deutlich tritt dann bei einer Temperatur ein wenig oberhalb der kritischen ein blauer Nebel auf, ähnlich der Opaleszenz kolloidaler Lösungen, woraus sich bei Abkühlung der weiße Nebel bildet, der die Spaltung der Substanz in zwei Phasen ankündigt. Über die genauen Bedingungen der Bildung dieser Nebel ist man noch nicht einig[1], es steht diese Frage mit dem essentiell der Lehre von der Kapillarität zugehörenden Problem der Tropfenbildung im Zusammenhang und berührt die fragliche Gültigkeit der Andrewsschen Theorie wohl nicht.

Literatur.

Cagniard de la Tour, Ann. Chim. Phys. (2) **21**, 127, 178 (1822); **22**, 140 (1823).

Th. Andrews, Phil. Trans. R. S. L. **159**, 575 (1869); Pogg. Ann., Erg.-Bd. V, 64 (1871).

M. Avenarius, Bull. Ac. Imp. St. Pétersb. **22**, 378 (1877).

J. B. Hannay und J. Hogarth, Pr. R. S. L. **30**, 178 (1880).

W. Ramsay, Pr. R. S. L. **30**, 323 (1880); **31**, 194 (1881).

J. B. Hannay, Pr. R. S. L. **30**, 478, 484 (1880).

J. W. Clark, Phil. Mag. (5) **10**, 145 (1880).

L. Cailletet und P. Hautefeuille, Compt. rend. **92**, 840 (1881).

J. Jamin, Compt. rend. **96**, 1448 (1883); **97**, 10 (1883).

S. v. Wroblewski, Wied. Ann. **29**, 428 (1886); Wien. Ber. **94** (1886); Monatsh. f. Chemie **7**, 383 (1886).

A. Nadeshdn, Exners Rep. **23**, 617, 685 (1887).

L. Cailletet und E. Colardeau, Compt. rend. **108**, 1280 (1889).

A. Gouy, Compt. rend. **115**, 720 (1892); **116**, 1289 (1893).

G. P. Grimaldi, Rend. Acc. Roma (5) **1**, 79 (1892).

---

[1]) F. G. Donnan, Chem. News **20**, 139 (1904).

P. de Heen, Bull. Ac. R. de Belg. (3) **24**, 96, 267 (1892); **25**, 14, 695 (1893); **31**, 147, 379 (1896); Phil. Mag. (5) **37**, 424 (1894).

G. Zambiasi, Atti Acc. Lincei (5) **1**, 423 (1892); **2**, 21 (1893).

H. Pellat, Journ. de Phys. (3) **1**, 225 (1892).

A. G. Stoletow, Phys. Revue **2**, 44 (1892).

A. Battelli, Ann. chim. phys. (6) **29**, 400 (1893); Atti R. Inst. Veneto (7) **3**, 1615 (1892); **4**, 685 (1893); Phil Mag. (5) **38**, 245 (1894).

P. Gerber, Programm der Realschule zu Stargard 1893.

J. P. Kuenen, Commun., Nr. 8, Leiden 1893; Nr. 11, 1894; Nr. 17, 1895.

Fürst B. Galitzine, Wied. Ann. **50**, 521 (1893); Phil. Mag. (5) **37**, 423 (1894).

M. Altschul, Zeitschr. f. physik. Chem. **11**, 577 (1893).

J. Chappuis, Compt. rend. **118**, 976 (1894).

W. Ramsay und S. Young, Phil. Mag. (5) **37**, 215, 503 (1894).

W. Ramsay, Zeitschr. f. physik. Chem. **14**, 486 (1894).

K. v. Wesendonk, Nat. Rundschau **9**, 209 (1894); Zeitschr. f. physik. Chem. **15**, 262 (1894).

P. Villard, Compt. rend. **118**, 1096 (1894); Journ. de Phys. (3) **3**, 441 (1894); **5**, 257 (1896); Ann. chim. phys (7) **10**, 387 (1897).

F. V. Dwelshauvers-Dery, Bull. Ac. R. Belg. (3) **30**, 570 (1895); **31**, 277 (1896).

R. v. Hirsch, Wied. Ann. **69**, 456 (1899); Drudes Ann. **1**, 655 (1900).

Fürst B. Galitzine und J. Wilip, Bull. Ac. Imp. St. Pétersb. (5) **11**, 117 (1899); Rapp. du Cong. Paris 1900, **1**, 668.

A. Hagenbach, Drudes Ann. **5**, 276 (1901).

H. Kamerlingh-Onnes, Comm., Nr. 68. Leiden 1901.

Ph. A. Guye und E. Mallet, Arch. Genève (4) **13**, 30, 129, 274 (1902).

J. Traube, Drudes Ann. **8**, 267 (1902).

E. Mathias, Journ. de phys. (4) **2**, 172 (1903).

J. D. van der Waals, Kon. Ak. Amsterdam **12**, 82 (1903); Arch. Néerl. (2) **9**, 1 (1904).

G. Teichner, Drudes Ann. **13**, 598 (1904).

J. E. Verschaffelt, Comm. Leiden 1904 (Nr. 85—96), Suppl. 10; Kon. Ak. Amsterdam, Dez. 1904.

G. Bakker, Zeitschr. physik. Chem. **49**, 609 (1904); Drudes Ann. **15**, 543 (1904).

F. G. Donnan, Chem. News **20**, 138 (1904).

G. Bertrand und J. Lecarme, Ann. chim. phys. (8) **7**, 279 (1906).

M. W. Travers und F. L. Usher, Zeitschr. f. physik. Chem. **57**, 365 (1906).

Sechstes Kapitel.

Vergleich der Zustandsgleichung mit der Erfahrung.

A. Kritische Gleichungen. Gesetz der korrespondierenden Zustände.

Wir wollen jetzt die detaillierte Vergleichung der Zustandsgleichung mit den Erfahrungsdaten unternehmen und fangen mit den Eigenschaften des kritischen Punktes an. Wir nehmen also die Gültigkeit der Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\,T$$

an und zeigen zunächst, wie die Lage des kritischen Punktes mit Hilfe derselben bestimmt, d. h. wie die kritischen Größen T_k, p_k und v_k in den Konstanten a, b und R ausgedrückt werden können.

Erste Methode.

Multipliziert man beide Seiten der Gleichung mit v^2, so ergibt sich:

$$(p v^2 + a)\,(v - b) = R\,T v^2,$$

oder auch:

$$v^3 - \left(b + \frac{R\,T}{p}\right) v^2 + \frac{a}{p}\,v - \frac{a\,b}{p} = 0.$$

Die Gleichung ist offenbar dritten Grades in v, d. h. bei bestimmter Temperatur und gegebenem Drucke gibt es drei Werte von v, welche der Gleichung genügen. Das zeigt sich auch in der Gestalt der Isothermen für niedere Temperaturen (Fig. 4. S. 25): eine der X-Achse parallele Gerade kann die Isotherme in drei Punkten schneiden. Erhöht man die Temperatur, so kommen die Grenzen, zwischen denen der Druck liegen muß, um drei reelle Schnittpunkte zu erhalten, einander allmählich näher und im kritischen Punkte fallen die drei Wurzeln, wie man leicht ersieht, zusammen. Dort hat die Gleichung also drei gleiche Wurzeln, welche dem kritischen Volum gleich sind. Die Gleichung muß also dort nach

der Theorie der Gleichungen die Gestalt $(v - v_k)^3 = 0$ haben, woraus sich sofort folgende drei Beziehungen herleiten lassen:

$$3\,v_k = b + \frac{RT}{p},\ 3\,v_k^2 = \frac{a}{p},\ v_k^3 = \frac{a\,b}{p}$$

und daraus mittels einfacher Elimination:

$$v_k = 3\,b,\ p_k = \frac{a}{27\,b^2},\ RT_k = \frac{8\,a}{27\,b}.$$

Zweite Methode.

Der Wichtigkeit dieser Gleichungen wegen teilen wir noch eine zweite Methode der Berechnung mit, welcher der Vorteil einer allgemeineren Anwendbarkeit zukommt.

Die Punkte P und Q sind dadurch gekennzeichnet, daß dort die Tangenten der X-Achse parallel liegen, also $\frac{dp}{d\,v_T} = 0$ ist. Wir wollen die Größe, welche bei einer Differentiation konstant bleibt, immer als Index dem Differentialquotienten hinzufügen, hier also die Temperatur T. Im kritischen Punkte fallen diese beiden Punkte mit den drei oben erwähnten Volumen zusammen; leicht erkennt man nun, daß die Isotherme, welche durch den kritischen Punkt geht, dort noch immer eine horizontale Tangente haben muß, aber des Zusammenfallens des Maximums und Minimums wegen ist dieser Punkt auf der kritischen Isotherme zugleich ein Wendepunkt: die Krümmung wechselt dort das Vorzeichen. Es müssen daher im kritischen Punkte die beiden Gleichungen

$$\frac{dp}{d\,v_T} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{d^2p}{dv^2{}_T} = 0$$

gelten. Aus

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

erhält man so die zwei Bedingungen:

$$-\frac{RT}{(v_k - b)^2} + \frac{2\,a}{v_k^3} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{2\,RT}{(v_k - b)^3} - \frac{6\,a}{v_k^4} = 0$$

und daraus durch Division:

$$\frac{1}{2}\,(v_k - b) = \frac{1}{3}\;v_k$$

oder $v_k = 3b$ und dann auch die nämlichen Ausdrücke für die beiden anderen kritischen Größen wie oben.

Kritische Dichte.

Wären die Konstanten a und b schon anderweitig bekannt — R ist nach früher als bekannt anzusehen —, so ließen sich die kritischen Größen voraus berechnen und dann mit den experimentellen Größen vergleichen; umgekehrt kann man a und b mittels der kritischen Größen berechnen. Über die Methoden, nach welchen die kritischen Größen gemessen werden können, können wir nicht ausführlich handeln: es lassen sich alle drei direkt beobachten; wenn man mit einem Kompressionsapparate arbeitet, so ändert man Temperatur und Druck, bis das Phänomen von Cagniard de la Tour ungefähr in der Mitte des Rohres auftritt, und liest dann die drei Größen ab. Die Bestimmung des kritischen Volums nach dieser Methode ist jedoch ziemlich ungenau und man verfährt für diesen Zweck deshalb öfters anders. Das kritische Volum ist die Grenze, der sich die Volumina von Flüssigkeit und Dampf nähern; stellt man daher diese Volumina graphisch dar, so läßt sich nach der kritischen Temperatur extrapolieren. Am besten geschieht dies folgendermaßen: Man trägt die Dichtigkeiten von Flüssigkeit und Dampf statt der spezifischen Volumina als Funktion der Temperatur in einem rechtwinkeligen Koordinatensystem auf; die so erhaltenen Punkte besitzen, wie von Cailletet und Mathias[1]) entdeckt worden ist, die einfache Eigenschaft, daß für manche Stoffe die Punkte, welche bei jeder Temperatur mitten zwischen denselben angebracht werden, auf einer geraden Linie liegen; diese Gerade muß dann auch durch den Punkt gehen, welcher die kritische Dichtigkeit angibt. Man nennt dies das Gesetz der geraden Mittellinie und wir kommen darauf noch zurück. Hat man also unterhalb der kritischen Temperatur einige Dichtigkeiten von Flüssigkeit und Dampf gemessen, so läßt sich die obige Konstruktion ausführen und man findet dann die kritische Dichtigkeit, indem man die Gerade bis an die kritische Temperatur durchzieht.

---

[1]) L. Cailletet et E. Mathias, Compt. rend. **102**, 1202 (1886); **104**, 1563 (1887).

Für die Berechnung von a und b braucht man jedoch nur zwei kritische Größen, für welche man gewöhnlich den Druck und die Temperatur wählt; aus den Gleichungen für p_k und T_k ergibt sich:

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_k^2}{p_k} \qquad b = \frac{R T_k}{8 p_k} \text{ [1]).}$$

Hat man nun auch noch das kritische Volum bestimmt, so läßt sich der Wert von b kontrollieren; hier hat es sich ohne Ausnahme ergeben, daß v_k von dem theoretischen Wert $3b$ abweicht, namentlich ganz erheblich kleiner ist. Diese Prüfung führt man in sehr übersichtlicher Weise wie folgt durch: man eliminiert aus den drei Gleichungen für den kritischen Punkt die Größen a und b und erhält dann die Beziehung:

$$\frac{R T_k}{p_k v_k} = \frac{8}{3} = 2{,}67.$$

Bei sehr großer Verdünnung ist pv gleich RT; die Beziehung läßt sich daher dahin formulieren, daß nach der Zustandsgleichung die Dichtigkeit im kritischen Punkte 2,67 mal größer ist als die theoretische Gasdichte. In Wirklichkeit ist nun aber die Dichtigkeit noch größer, wie die folgende einer Arbeit von S. Young[2]) entnommene und nach anderen Beobachtungen ergänzte Tabelle zeigt:

Wasserstoff	2,94?	Chlorkohlenstoff	3,67
Argon	2,67?[3])	Hexamethylen	3,71
Sauerstoff	3,49?[4])	Isopentan	3,73
Äthylen	3,42	Diisopropyl	3,74
Kohlendioxyd	3,59	Zinnchlorid	3,74
Äthan	3,55[5])	Benzol	3,75
Methylchlorid	3,48	Pentan	3,76
Schwefeldioxyd	3,62	Fluorbenzol	3,78

[1]) Über die Berechnung von a und b vergleiche man: Ph.-A. Guye und L. Friderich, Arch. Genève (4) **9**, 505 (1900); **13**, 559 (1902). — E. Haentzschel, Drudes Ann. **16**, 565 (1905). — J. P. Kuenen, Drudes Ann. **17**, 189 (1905).

[2]) S. Young, Phil. Mag. (5) **50**, 291 [Tabelle auf S 303] (1900).

[3]) D. Berthelot, Journ. de Phys. **10**, 611 (1901).

[4]) C. Dieterici, Wied. Ann. **69**, 685 (1899).

[5]) J. P. Kuenen und W. G. Robson, Phil. Mag. (6) **3**, 622 (1902).

Chlorbenzol	3,78	Oktan	3,86
Jodbenzol	3,78	Esters	3,86 bis 3,94
Brombenzol	3,80	**Anormale Substanzen.**	
Diisobutyl	3,81	Propylalkohol	4,00
Äthyläther	3,81	Äthylalkohol	4,02
Hexan	3,83	Methylalkohol	4,55
Heptan	3,86	Essigsäure	4,99

In einer Hinsicht stimmen die Versuchsdaten mit der Theorie in auffallender Weise überein, nämlich dahin, daß das fragliche Verhältnis für viele Substanzen nahe gleich groß ist, wie es auch die Gleichung erfordert, aber der Wert des Verhältnisses liegt zwischen 3,5 und 3,9, statt bei 2,67; es ist daher die Kompression zwischen sehr kleinem Drucke und dem kritischen Punkte viel stärker als nach der Gleichung und letztere bedarf einer dementsprechenden Modifikation. Bei der Herleitung der Zustandsgleichung sahen wir schon, daß dieselbe jenseits einer gewissen Dichtigkeit unmöglich genau sein könnte, und es ergibt sich jetzt, daß diese Unrichtigkeit sich schon bei ziemlich großen Volumen fühlbar zu machen anfängt. Auf die Verbesserung der Gleichung kommen wir nachher zu sprechen.

Gesetz der korrespondierenden Zustände.

Die ziemlich genaue Übereinstimmung der obigen Zahl bei vielen chemisch stark verschiedenen Stoffen ist ein erstes Beispiel eines allgemeinen Gesetzes, welches von van der Waals ursprünglich aus der Zustandsgleichung gefolgert wurde, des sog. Gesetzes der übereinstimmenden oder korrespondierenden Zustände: Das Gesetz soll im elften Kapitel eingehend betrachtet werden. Nicht alle Stoffe gehorchen demselben mit derselben Genauigkeit: erstens gibt es eine Reihe von Substanzen, wie die Alkohole und Säuren, die sog. anormalen oder assoziierenden Substanzen, welche demselben gar nicht folgen; man schreibt diese auffallende Ausnahme der Bildung von zusammengesetzten Molekülen, statt der einfachen, welche in der Theorie angenommen werden, zu, speziell in den Zuständen höherer Dichtigkeit, wie den flüssigen. Aber auch die normalen Stoffe zeigen, wie die Tabelle erkennen läßt, deutliche Unterschiede, welche offenbar mit der Zusammengesetztheit der Moleküle zusammenhängen: je einfacher und leichter das Molekül ist, um so kleiner

scheint der Koeffizient zu sein; für die homologe Reihe der Kohlenwasserstoffe nimmt beispielsweise die kritische Dichte mit dem Molekulargewichte regelmäßig zu. In diesem Zusammenhange ist es nun sehr bemerkenswert, daß für die kondensierten Gase und am deutlichsten für das einatomige Argon, viel kleinere kritische Koeffizienten berechnet werden: für Argon stimmt der Zahlenwert sogar mit dem theoretischen Werte nach der Gleichung von van der Waals überein. Da die erforderlichen Dichtebestimmungen bei diesen Stoffen noch großenteils ausstehen, so ist man gezwungen, bei der Berechnung der kritischen Dichte die Lage der Mittellinie nach Analogie der übrigen, normalen, Stoffe hypothetisch anzunehmen und das Resultat ist daher ziemlich unsicher; aber, wie wir später im elften Kapitel sehen werden, läßt sich das abweichende Verhalten der kondensierten Gase und speziell der einatomigen Stoffe anderweitig bestätigen.

Guye[1]) hat versucht, die oben bemerkte Abhängigkeit zwischen dem sog. kritischen Koeffizienten

$$F = \frac{R\,T_k}{p_k v_k}$$

und kritischer Temperatur in einer empirischen Formel auszudrücken und dazu eine Beziehung von der Form

$$F = a(1 + b\,T_k)$$

aufgestellt, welche ein ungefähres Bild dieser Abhängigkeit gewähren dürfte.

Dampfdruck im kritischen Punkte.

Eine weitere wichtige Größe, deren Wert sich im kritischen Punkte mit Hilfe der Zustandsgleichung berechnen läßt, ist die Änderung des Dampfdruckes mit der Temperatur, $\frac{dp}{dT}$; denkt man sich die sogenannte Dampfdruckkurve gezogen, d. h. die Kurve, welche die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur in einem rechtwinkeligen Achsensystem darstellt, so stellt

[1]) Ph.-A. Guye, Compt. rend. **112**, 1257 (1891); die von Guye für a und b, mittels F für Wasserstoff und Jodbenzol, berechneten Zahlen sind unrichtig und durch genauere zu ersetzen.

$\frac{dp}{dT}$ in der üblichen Weise die Richtung dieser Kurve in einem beliebigen Punkte dar, und wir wollen jetzt den Wert dieses Quotienten im Endpunkte der Kurve, d. h. im kritischen Punkte bestimmen. Diese Berechnung geschieht mittels eines von van der Waals gefundenen Theorems, welches analytisch folgenderweise zu formulieren ist:

$$\frac{\partial p}{\partial T_k} = \frac{dp}{dT_{vk}}.$$

Das erste Glied stellt die fragliche Änderung des Dampfdruckes pro Grad Temperaturänderung im kritischen Punkte dar; der Differentialquotient im zweiten Gliede gibt die Änderung des Druckes an pro Grad, wenn das Volum konstant gehalten wird, wie es der Index v andeutet; letztere Größe steht also unmittelbar mit dem sogenannten Spannungskoeffizienten oder korrekter Druckkoeffizienten der Substanz in Zusammenhang.

Der Beweis dieses Theorems läßt sich in verschiedener Weise führen[1]). Aus dem Maxwellschen Theorem in der früher angegebenen Form:

$$p(v_2 - v_1) = \int_{v_1}^{v_2} p\, dv$$

findet man durch Differentiation nach T der Grenzkurve entlang im ersten Gliede

$$\frac{dp}{dT}(v_2 - v_1) + p\left(\frac{dv_2}{dT} - \frac{dv_1}{dT}\right);$$

im zweiten Gliede differentiieren wir nach einer Methode, welche oft in Verwendung kommt, zunächst nach T bei konstantem Volum und dann nach v der Grenzkurve entlang: das ergibt:

$$\int_{v_1}^{v_2} \frac{\partial p}{\partial T_v}\, dv + p\left(\frac{dv_2}{dT} - \frac{dv_1}{dT}\right).$$

Aus der Gleichsetzung dieser beiden Ausdrücke geht die Gleichung

$$\frac{dp}{dT}(v_2 - v_1) = \int_{v_1}^{v_2} \frac{\partial p}{\partial T_v}\, dv$$

hervor.

---

[1]) J. D. van der Waals, Kontinuität 2, 144 (1900). — J. J. van Laar, Die Thermodynamik in der Chemie, S. 59. Leipzig 1893.

Die nämliche Gleichung ergibt sich auch z. B. sofort aus zwei thermodynamischen Gleichungen für die latente Verdampfungswärme; einerseits hat man die Clapeyronsche Gleichung:

$$L = T \frac{dp}{dT}(v_2 - v_1);$$

andererseits ist, wenn die innere Energie mit ε bezeichnet wird:

$$L = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 + p(v_2 - v_1);$$

benutzt man jetzt die thermodynamische Beziehung

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial v_T} = T \frac{\partial p}{\partial T_v} - p,$$

so wird:

$$L = \int\limits_{v_1}^{v_2} \left(T \frac{\partial p}{\partial T_v} - p \right) dv + p(v_2 - v_1) = T \int\limits_{v_1}^{v_2} \frac{\partial p}{\partial T_v}\, dv.$$

Setzt man die beiden Ausdrücke einander gleich, so kommt die nämliche Beziehung wie oben zum Vorschein.

Wendet man nun diese Gleichung beim kritischen Punkte an, so ergibt sich sofort:

$$\frac{dp}{dT_k} = \frac{\partial p}{\partial T_{vk}}.$$

Sehr einfach erhält man diese Beziehung noch folgenderweise, wenn man von der Gleichung von Clapeyron ausgeht und die Entropie η einführt:

$$\frac{dp}{dT_k} = Lim._k \frac{\eta_2 - \eta_1}{v_2 - v_1} = \frac{\partial \eta}{\partial v_{Tk}} = \frac{\partial p}{\partial T_{vk}}.$$

Nun läßt sich aber der letztere Ausdruck nach der Zustandsgleichung berechnen; man findet nämlich sofort aus der Zustandsgleichung für einen beliebigen Zustand:

$$\frac{\partial p}{\partial T_v} = \frac{R}{v - b}$$

und im kritischen Punkte, wo $v_k = 3b$ ist,

$$\frac{dp}{dT_k} = \frac{\partial p}{\partial T_{vk}} = \frac{R}{2b} = \frac{3R}{2v_k}.$$

Dieterici [1]) findet aus den Beobachtungen einen abweichenden Wert für diese Größe, nämlich rund $\frac{2R}{v_k}$, so daß die Gleichung

[1]) C. Dieterici, Drudes Ann. 12, 144 (1903).

wieder nicht auf ein numerisch richtiges Resultat führt. Van der Waals[1]) verwertet den nämlichen Ausdruck in anderer Weise: er berechnet nämlich den Ausdruck $\frac{T\,dp}{p\,dT}$ im kritischen Punkte, wofür man sofort den folgenden von a und b unabhängigen Wert findet:

$$\frac{T}{p}\frac{dp}{dT_k} = f = 4.$$

Das Experiment gibt dagegen für die Konstante f Werte, welche für die „normalen" Stoffe unweit 7 liegen: hier liegt also wieder ein Widerspruch zwischen Theorie und Erfahrung vor.

Nehmen wir augenblicklich an, daß die Zustandsgleichung die Beziehung zwischen p und v richtig darstellt, und daher auch eine richtige kritische Isotherme liefert, so können wir aus dem soeben erhaltenen Resultate den Schluß ziehen, daß die Größe $\frac{dp}{dT}$ nicht richtig ist und daß daher die Abhängigkeit von Druck und Temperatur verwickelter ist als in der Zustandsgleichung: es könnten beispielsweise a oder b oder sogar die beiden Größen von der Temperatur abhängen. Da aber nach dem Vorhergehenden die kritische Isotherme schon nicht mit der Erfahrung stimmt, so erlaubt die Nichtübereinstimmung in diesem Falle keinen sicheren Schluß über eine etwaige Abhängigkeit von der Temperatur zu ziehen. Für letzteren Zweck wird es nötig sein, den theoretischen Wert von $\frac{dp}{dT}$ auch in anderen Punkten des Zustandsdiagramms direkt mit der Beobachtung zu vergleichen; das soll weiter unten näher untersucht werden.

---

[1]) J. D. van der Waals, Kontinuität 2, 168 ff. (1900).

Siebentes Kapitel.

Fortsetzung.

B. Homogene Zustände.

Nachdem im vorigen Kapitel die wichtigsten in dem kritischen Punkte geltenden Beziehungen betrachtet sind, wollen wir jetzt die Folgerungen der Theorie in bezug auf andere Zustände untersuchen und beginnen mit dem homogenen Zustande außerhalb des Sättigungsgebietes.

Abweichung vom Boyleschen Gesetz.

Erstens fragen wir nach den Abweichungen vom Gesetz von Boyle, welche nach der Zustandsgleichung bestehen würden. Nach diesem Gesetze wäre das Produkt $p \times v$ von Druck und Volum bei konstanter Temperatur eine konstante Größe und die Isotherme eine gleichseitige Hyperbel. Für den Wert des Produktes finden wir aus der Gleichung unmittelbar:

$$p \times v = RT \frac{v}{v-b} - \frac{a}{v}$$

und daraus für die Änderung des Produktes mit dem Volumen bei konstanter Temperatur:

$$\frac{\partial pv}{\partial v_T} = - RT \frac{b}{(v-b)^2} + \frac{a}{v^2}.$$

Setzt man in diesem Ausdrucke a und b gleich Null, so verschwindet das zweite Glied und pv ist eine konstante Größe, wie es nach dem Boyleschen Gesetze der Fall wäre. Sind die Konstanten a und b jedoch nicht gleich Null, so hängt das Vorzeichen des Differentialquotienten davon ab, ob

$$RT \lesseqgtr \frac{a}{b}\left(1 - \frac{b}{v}\right)^2$$

ist: im ersteren Falle nimmt das Produkt pv bei Verkleinerung des Volums ab, und es ist also die Substanz stärker kompressibel

als nach dem Gasgesetze: gilt dagegen das untere Zeichen, so ist die Substanz weniger kompressibel als bei $pv = const$, und sind die beiden Glieder einander gleich, so genügt die Substanz für einen Augenblick dem Gesetze. Nun ist offenbar der größte Wert, den das zweite Glied je annehmen kann, $\frac{a}{b}$, nämlich für $v = \infty$; ist also $RT > \frac{a}{b}$, so gilt bei jedem Volum das untere Zeichen und es ist das Gas bei allen Dichtigkeiten weniger zusammendrückbar als ein ideales Gas. Ist jedoch $RT < \frac{a}{b}$, so ist die Substanz jenseits einer bestimmten Verdünnung mehr kompressibel als ein ideales Gas, diesseits derselben weniger kompressibel. Im Übergangspunkte ist $\frac{d(pv)}{dv} = 0$: dort geht der Wert von pv durch ein Minimum und gilt momentan das Gasgesetz.

Wir wissen schon, daß die Erscheinungen bei den Gasen mit dem Obigen im Einklang sind: Wasserstoff gehört bei gewöhnlicher Temperatur der ersteren Gruppe zu, da für diesen Stoff die Kompressibilität schon bei der höchsten Verdünnung kleiner ist als nach dem idealen Gesetze. Die übrigen Gase, wie Sauerstoff, Stickstoff usw., dagegen sind bei gewöhnlichen Dichtigkeiten mehr kompressibel, bei höherer Dichtigkeit weniger kompressibel als nach $pv = const$, und es passiert das Produkt pv bei bestimmter Dichtigkeit einen minimalen Wert [1]). Die Erklärung dieses Unterschiedes ist nun nach der Zustandsgleichung darin zu suchen, daß für Wasserstoff die gewöhnliche Temperatur der Ungleichung $RT > \frac{a}{b}$ genügt, für die übrigen Gase dagegen $RT < \frac{a}{b}$ ist. Es muß für jedes Gas eine bestimmte Temperatur geben, wo das Minimum von pv einem unendlich großen Volum zugehört; dieselbe wäre aus $RT = \frac{a}{b}$ zu berechnen. Um diesen theoretischen Schluß ohne Kenntnis von a und b an der Beobachtung prüfen zu können, wollen wir diese Temperatur mit der

---

[1]) S. v. Wroblewski, Wien. Ber. 97, 1321 (1888).

kritischen vergleichen, da dadurch die Größen a und b verschwinden. Nach S. 58 genügt nämlich die kritische Temperatur der Beziehung $R T_k = \frac{8}{27}\frac{a}{b}$, und es ist also die fragliche Übergangstemperatur gleich $\frac{27}{8} T_k$ oder 3,375 T_k: es wäre dieselbe also bei allen Substanzen ein gleiches Vielfaches der kritischen Temperatur: wieder ein Beispiel des oben erwähnten Gesetzes der korrespondierenden Zustände.

Es fragt sich nun, was das Experiment über die relative Lage dieser beiden Temperaturen lehrt. Für Kohlensäure kommen hier die ausführlichen Untersuchungen von Amagat[1]) in Betracht; um die Abweichungen vom Gasgesetze deutlich hervortreten zu lassen, wendet man eine neue graphische Methode an, indem man das Produkt pv als die eine und den Druck p als die andere Koordinate wählt. In der Fig. 6 ist das Diagramm von Amagat wiedergegeben. Die durchgezogenen Kurven sind die Isothermen: dieselben würden nach dem Gesetze von Boyle gerade Linien sein, parallel der p-Achse, sie weichen aber von dieser Gestalt erheblich ab und zeigen ein ausgeprägtes Minimum, wo die Abweichung vom Gesetze ihr Vorzeichen wechselt. Die durch diese Minima gezogene Kurve (in der Figur gestrichelt gezeichnet) hat eine parabolische Gestalt, und es läßt sich durch Extrapolation berechnen, wo diese Kurve die pv-Achse schneiden wird, d. h. wo der fragliche Punkt liegt, oberhalb dessen das Gas sich wie Wasserstoff zu verhalten anfängt. Für die Temperatur findet man ungefähr 636° C[2]), d. h. eine absolute Temperatur von 909°, während die kritische Temperatur bei 304° liegt: das Verhältnis beider ist 2,98. Leduc und Sacerdote[3]) haben die Abweichungen vom Boyleschen Gesetze bei verschiedenen Gasen miteinander verglichen und sind zu dem Schlusse gelangt, daß ein Gas, für welches bei 0° und kleiner Dichte pv ein Minimum wäre, eine kritische Temperatur von — 180° C aufweisen würde; daraus ergibt sich für das fragliche Verhältnis $\frac{273}{93} = 2{,}98$: die beiden Zahlenwerte stimmen nahe miteinander überein, aber sie

---

[1]) E.-H. Amagat, Ann. chim. phys. (6) **29**, 68 (116) (1893).

[2]) P. de Heen et F. V. Dwelshauvers-Dery, Bull. Ac. R. Belg. (3) **28**, 46 (1894).

[3]) A. Leduc, Compt. rend. **124**, 285 (1897).

weichen von der aus der Zustandsgleichung hervorgehenden Zahl 3,375 ab. Wir begegnen hier einem neuen Beispiel einer fast allgemeinen Regel, daß die Gleichung den Erscheinungen quali-

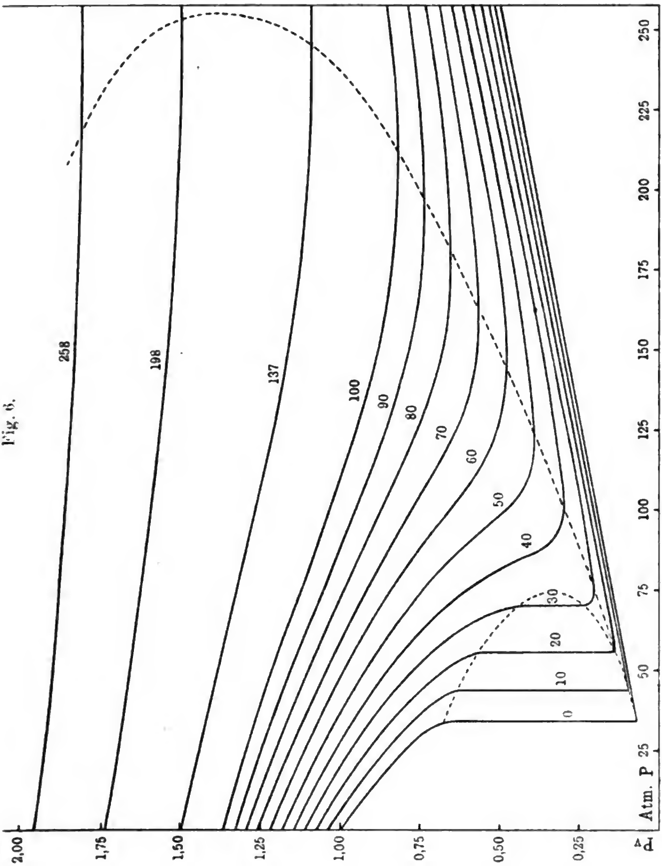


Fig. 6.

tativ entspricht, aber von ihnen zahlenmäßig erheblich abweicht. Ob, wie es die Zustandsgleichung und das Gesetz der korrespondierenden Zustände erfordern, die gesuchte Temperatur wirklich bei allen Stoffen ein gleiches Vielfaches der kritischen Temperatur ist, kann bei den wenigen vorhandenen Versuchsdaten noch nicht bestimmt werden.

Wir können nun auch die parabelähnliche Kurve im Diagramm, wo pv ein Minimum ist, näher betrachten: wir eliminieren dazu die Temperatur T aus der Gleichung

$$RT = \frac{a}{b}\left(1 - \frac{b}{v}\right)^2,$$

welche die geltende Bedingung auf der Kurve zum Ausdruck bringt, und aus der Zustandsgleichung selbst. Es ergibt sich dann:

$$p = \frac{a}{bv} - \frac{2a}{v^2}.$$

Wir erhalten daher eine Beziehung zwischen p oder pv und v, welche, wenn nötig, leicht in der pv-Figur selbst durch eine Kurve dargestellt werden könnte: diese Kurve würde einen höchsten Punkt zeigen [1]), welcher dem Gipfel der fraglichen Kurve in Amagats Diagramm entspricht. Analytisch findet man die Koordinaten dieses Punktes aus obiger Gleichung, indem man p nach v differentiiert und das Ergebnis gleich Null setzt: es wird dann:

$$\frac{dp}{dv} = -\frac{a}{bv^2} + \frac{4a}{v^3} = 0 \quad \text{oder} \quad v = 4b,$$

und daraus weiter

$$p = \frac{a}{8b^2} \qquad RT = \frac{9a}{16b},$$

oder wenn man wieder diese Größen mittels der Gleichungen

$$v_k = 3b, \quad p_k = \frac{a}{27b^2}, \quad RT_k = \frac{8a}{27b}$$

in die kritischen ausdrückt:

$$v = \frac{4}{3}v_k, \quad p = \frac{27}{8}p_k, \quad T = \frac{243}{128}T_k \text{ [2])}.$$

---

[1]) S. v. Wroblewski, l. c.

[2]) L. Natanson, Zeitschr. f. physik. Chem. 9, 26 (1892).

Für das Produkt pv findet man:

$$pv = \frac{a}{2b} = \frac{8}{9} RT.$$

Da RT den Grenzwert darstellt, dem das Produkt pv bei sehr großem Volum zustrebt, so bedeutet das Verhältnis von pv und RT die vollständige Abweichung vom Boyleschen Gesetze in dem betreffenden Punkte; für die nämlichen Zahlenverhältnisse teilt D. Berthelot [1]) folgende Versuchsergebnisse mit, welche den Beobachtungen von Amagat [2]) und Witkowski [3]) entnommen sind:

	p	T	v	$RT:pv$
Kohlensäure [2])	3,52	1,50	1,25	1,22
Äthylen [2])	3,65	1,52	1,20	1,19
Luft [3])	3,18	1,50	1,22	1,27

Mit Ausnahme von p bei Luft ist die Übereinstimmung zwischen den drei Stoffen untereinander eine sehr nahe, aber die Zahlen weichen wieder von den theoretischen ab, namentlich die Temperatur, welche bei 1,9 liegen sollte.

Wenn man sich beim Vergleich zwischen Gleichung und Beobachtung auf ein kleines Stück einer Isotherme beschränkt, so kann eine gute Übereinstimmung erzielt werden; nur kann daraus nicht auf eine Korrespondenz außerhalb des betrachteten Gebietes geschlossen werden. Van der Waals [4]) in seiner ursprünglichen Abhandlung prüfte die Gleichung an den bekannten Kompressionsversuchen von Regnault, welche von ihm durch Formeln von der Gestalt

$$pv = 1 - A\frac{1-v}{v} + B\left(\frac{1-v}{v}\right)^2$$

[1]) D. Berthelot, Arch. Néerl. (2) 5, 433 (1900).

[2]) E.-H. Amagat, Ann. chim. phys. (6) **29**, 68 (1893).

[3]) A. W. Witkowski, Bull. Ac. de Sc. Krakau **23**, 181 (1891). Phil. Mag. (5) **41**, 288 (1896).

[4]) J. D. van der Waals, Kontinuität I, S. 77 ff. (1899).

dargestellt waren; dieselben lassen sich auch wie folgt schreiben:

$$pv = 1 + A + B - \frac{A + 2B}{v} + \frac{B}{v^2}.$$

Nun liefert die Zustandsgleichung unmittelbar die Beziehung:

$$pv = RT - \frac{a}{v} + pb + \frac{ab}{v^2},$$

oder mit großer Annäherung, wenn man in pb den Druck p durch $\frac{RT}{v}$ ersetzt:

$$pv = RT - \frac{a - RTb}{v} + \frac{ab}{v^2}.$$

Die beiden Formeln fallen dann ganz zusammen und es können aus den Koeffizienten der Regnaultschen Gleichungen Näherungswerte für a und b erhalten werden. Die Konstanten, welche van der Waals auf diese Weise für Kohlensäure berechnete, wurden von ihm später mit gewissem Erfolge für die Darstellung der ausführlichen Isothermen von Andrews angewandt.

Aus den obigen Beispielen ersehen wir schon, daß die geprüften Stoffe in ihren Eigenschaften einen nahen Parallelismus zeigen, aber daß die Zustandsgleichung, wiewohl qualitativ mit dem allgemeinen Charakter dieser Eigenschaften in Übereinstimmung, quantitativ mit denselben nicht im Einklang ist. Das Resultat könnte nun noch davon bedingt sein, daß wir oben verschiedene Temperaturen miteinander verglichen haben, und daß die Größen a und b mit der Temperatur veränderlich wären: man könnte deshalb vermuten, daß die Gleichung mit konstanten Werten von a und b die Beziehung zwischen p und v bei konstanter Temperatur noch richtig wiedergeben könnte. Daß dem nicht so sei, haben wir aber bei der Diskussion der kritischen Größen schon gesehen: die Zusammendrückbarkeit bei der kritischen Temperatur erwies sich nach der Gleichung viel kleiner, als die bei den verschiedensten Stoffen experimentell gefundene; weiter unten soll das noch im allgemeinen bei anderen Temperaturen bestätigt werden.

Einfluß der Temperatur.

Wir wollen aber erst nach dem Einfluß einer Temperaturänderung auf den Druck oder das Volum fragen.

Die Zustandsgleichung gibt ein sehr einfaches Resultat für die Druckänderung infolge Temperaturänderung bei konstantem Volum; es ist nämlich, wie schon oben gefunden wurde:

$$\frac{\partial p}{\partial T_v} = \frac{R}{v - b},$$

ein Ausdruck, welcher nur vom Volum, nicht von der Temperatur abhängig ist; es würde also diese Druckänderung $\frac{\partial p}{\partial T_v}$ nicht nur im verdünnten Gaszustande, sondern im allgemeinen und sogar im flüssigen Zustande einen konstanten, von der Temperatur unabhängigen Wert besitzen. Es gilt offenbar dieses Gesetz auch noch, falls a und b keine Konstanten sind, sondern vom Volumen abhängen, so lange dieselben nur nicht auch Temperaturfunktionen sind, oder anders ausgedrückt: der Druck p muß eine lineare Funktion der Temperatur sein.

Das Ergebnis wurde von van der Waals in dem freilich sehr beschränkten Gebiete der bekannten Beobachtungen von Regnault über die sogenannten Spannungskoeffizienten der Gase bestätigt gefunden: die Abhängigkeit vom Volumen, wie sie die obige Gleichung zum Ausdruck bringt, erwies sich aber schon dort als nicht mit den Versuchen vereinbar. Deutlicher zeigt sich das bei der Prüfung späterer ausführlicher Beobachtungsreihen. Gewöhnlich ist die Größe $\frac{\partial p}{\partial T_v}$ nicht direkt gemessen worden, aber man kann sie indirekt aus einem experimentell bestimmten Isothermennetze durch Ausmessung herleiten: man hat dann nur die Entfernungen der aufeinander folgenden Isothermen längs einer Linie konstanten Volums zu bestimmen. Diese Methode ist jedoch bei Isothermen, welche sich auf den flüssigen Zustand beziehen, wo die Kompressionen sehr gering sind, nicht genügend genau; man kann dort anders verfahren: es ist

nämlich nach einer bekannten Eigenschaft partieller Differentialquotienten

$$\frac{\partial p}{\partial T_v} = \frac{\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial T_p}}{-\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial p_T}};$$

es stellen hier die Zähler die Ausdehnbarkeit durch Wärme und der Nenner die Zusammendrückbarkeit dar, und die beiden Größen sind in einzelnen Fällen oft unmittelbar gemessen worden, so daß sich $\frac{\partial p}{\partial T}$ auch berechnen läßt [1]).

Bei Äther bestätigt sich nach den Untersuchungen von Ramsay und Young [2]) das fragliche Gesetz der Unabhängigkeit des Spannungskoeffizienten von der Temperatur innerhalb weiter Grenzen: Amagat [3]) fand bei diesem Stoffe kleine, aber bestimmte Abweichungen; es sei nebenbei bemerkt, daß das Gesetz natürlich nur im homogenen Zustande anwendbar ist, nicht dort, wo die Substanz in Flüssigkeit und Dampf gespalten ist. Auch bei anderen normalen Stoffen [4]) sind die Abweichungen vom Gesetze gewöhnlich relativ klein, aber doch ganz unverkennbar, und bei einzelnen Stoffen kommen erheblichere Differenzen vor, so daß die ungefähre Erfüllung des Gesetzes bei Äther gewissermaßen als ein Zufall zu betrachten ist. Als Beispiel geben wir einige Zahlen, welche auf das von Young sehr genau untersuchte Isopentan sich beziehen. (Siehe nebenstehende Tabelle.)

Es ist daher im allgemeinen die Abhängigkeit von p und T eine kompliziertere: will man also die Zustandsgleichung in der einfachen Gestalt wesentlich unverändert beibehalten, so müssen die Konstanten a und b, oder wenigstens eine derselben als von der Temperatur abhängig angesehen werden.

---

1) E. H. Hall, Boltzmann-Festschrift, S. 899. Leipzig 1904.

2) W. Ramsay und S. Young, Phil. Mag. (5) **23**, 435 (1887).

3) E.-H. Amagat, Ann. chim. phys. (6) **29**, 130, 533 (1893).

4) C. Barus, Phil. Mag. (5) **30**, 338 (1890). — S. Young, Proc. Phys. Soc. L. 1894/1895, p. 602 (Isopentan). — G. L. Thomas und S. Young, Trans. Chem. Soc. **67**, 1671 (1895) (Hexan). — J. Rose-Innes und S. Young, Phil. Mag. (5) **47**, 353 (1899).

Werte von $\frac{\partial p}{\partial T_v}$ für Isopentan.

Temperatur	Volumina 2,5	5,0	7,5	10	15	20	40
110°							
	—	—	—	—	—	—	26
120							
	—	—	—	—	—	—	27
130							
	—	—	—	—	—	—	26,5
140							
	—	—	—	—	—	—	26
150							
	—	—	—	—	—	63	25,5
160							
	—	—	—	—	87	57,5	25
170							
	1106	—	—	—	83	57	
180							
	1124	350	206	141	83	58	24,5
190							
	1142	330	204	140	82	56,5	
200							
	—	329	196	135	81	56	25,5
210							
	—	323	193	132	79	58	
220							
	—	327	194	132	78	56	24,8
230							
	—	328	193	134	78	55	
240							
	—	331	191	132	81	54	25,2
250							
	—	324	184	128	76		
260							
	—	323	190	131	78	54,5	27
270							
	—	—	179	124	74		
280							

Die Volumina sind in Cubikcentimetern pro Gramm ausgedrückt, die Drucke in Millimetern Quecksilber. Sowohl bei größeren wie bei kleineren Volumina als diejenigen, welche in obiger Tabelle enthalten sind, sind die Abweichungen der $\frac{\partial p}{\partial T}$-Werte unregelmäßig und liegen innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Beobachtung.

Wenn man nun weiter die durch die Experimente gegebenen Werte von $\frac{\partial p}{\partial T_v}$ bei verschiedenen Dichtigkeiten miteinander vergleicht, so findet man die einfache, oben aus der Zustandsgleichung gefolgerte Beziehung nicht erfüllt, sogar nicht bei denjenigen Stoffen und zwischen denjenigen Grenzen, wo der Differentialquotient als von der Temperatur unabhängig betrachtet werden darf. Dieser Vergleich zwischen Formel und Experiment kann derart angestellt werden, daß man aus $\frac{\partial p}{\partial T}$ und dem bekannten

Werte von R bei verschiedenem Volumen die Konstante b berechnet: dieselbe erweist sich dann als sehr variabel. Auch die Konstanz von a kann nun geprüft werden; die Zustandsgleichung läßt sich nämlich jetzt so schreiben:

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v - b} = T\frac{\partial p}{\partial T_v} \quad \text{oder} \quad \frac{a}{v^2} = T\frac{\partial p}{\partial T_v} - p,$$

und daraus kann a bei verschiedenen Dichtigkeiten berechnet werden. Zwei Beispiele mögen hier genügen: wir wählen erstens das Kohlendioxyd nach den Untersuchungen von Amagat [1]). Die Tabelle bezieht sich auf 40° C und ist den Rechnungen von Reinganum [2]) entnommen. Einheit des Druckes ist hier die Atmosphäre, und Einheit des Volums das Normalvolum bei 0° und einer Atmosphäre.

Die Konstanten a und b für Kohlendioxyd.

v	a	b	v	a	b
0,023 85	0,013 42	0,005 45	0,004 28	0,008 138	0,002 11
0,016 36	0,012 63	0,004 86	0,003 16	0,007 759	0,001 85
0,013 00	0,012 40	0,004 44	0,002 50	0,007 892	0,001 69
0,010 00		0,003 98	0,002 00	0,009 114	0,001 58
0,007 68	0,010 81	0,003 25	0,001 87	0,009 245	0,001 53
0,005 78	0,009 561	0,002 66			

Van der Waals wählte für die Konstanten in seiner Gleichung die Zahlenwerte $a = 0{,}008\,74$ und $b = 0{,}0023$ (oben S. 72). Der Vergleich dieser Werte mit den Zahlen der obigen Tabelle läßt ersehen, wie willkürlich sich diese Wahl auf Grund der neueren Untersuchungen erweist. Die a und b in der Tabelle sind nicht einmal näherungsweise konstant. Daraus geht hervor, daß die Zustandsgleichung auch die Abhängigkeit vom Volum nicht mit hinreichender Genauigkeit zum Ausdruck bringt. Damit bestätigt sich, was schon früher gefunden wurde und weiter unten bei der Diskussion der Isothermengestalt in direkter Weise, unabhängig von dem Einfluß der Temperatur, nochmals gezeigt werden soll.

[1]) E.-H. Amagat, Ann. de Chim. et Phys. (6) **29**, 131 (1893).
[2]) M. Reinganum, Dissertation, S. 32. Göttingen 1899.

Zweitens wollen wir für Isopentan, welche Substanz sehr ausführlich von S. Young[1]) untersucht worden ist, einige Rechnungsergebnisse mitteilen, welche die obigen Folgerungen bestätigen. Für diese Substanz findet man z. B. bei 433° (krit. Temp. 460,8°) im flüssigen Zustande Werte von a, welche von rund 4000×10^3 bis 3150×10^3 abfallen, im Dampfe dagegen Zahlen von der Ordnung 5000×10^3. Bei Temperaturen oberhalb der kritischen erhält man für die höchsten Verdichtungen einen Mittelwert von ungefähr 4000×10^3; nachdem das Volum zunimmt, nimmt a allmählich bis 2700×10^3 ab und steigt dann wieder bis 5500×10^3: das Minimum von a liegt in der Nähe des kritischen Volums. In den Zahlen für Isopentan ist die Einheit des Druckes 1 mm Quecksilber und die Einheit des Volums 1 ccm pro Gramm.

Die Prüfung des Einflusses der Temperatur auf den Druck kann endlich auch so geführt werden, daß man aus den Beobachtungen die Größe $\frac{\partial^2 p}{\partial T_v^2}$ berechnet: nach der obigen linearen Beziehung sollte dieselbe überall gleich Null gefunden werden, was aber nicht zutrifft. Reinganum[2]) hat gefunden, daß die Größe bei normalen Stoffen nur in der Nähe des kritischen Volums positiv ist, sonst überall negativ, d. h. der Spannungskoeffizient nimmt dann bei steigender Temperatur langsam ab. Bei Stoffen, deren Moleküle assoziiert sind, ist dagegen $\frac{\partial^2 p}{\partial T_v^2}$ öfters positiv, was der durch die Erwärmung beförderten Dissoziation zuzuschreiben ist.

Wenn man statt der Änderung des Druckes mit der Temperatur die analoge Änderung des Volums aus der Zustandsgleichung berechnet, so entsteht kein so einfacher Ausdruck wie im vorigen Falle. Wir wollen hier der Einfachheit halber die Betrachtung der genannten Größe übergehen[3]).

Bei der Diskussion des Zusammenhanges zwischen Druck, Volum und Temperatur hat sich D. Berthelot[4]) noch einer

---

[1]) S. Young, Proc. Phys. Soc. L. 1894/1895, p. 602.

[2]) M. Reinganum, Dissertation, S. 43. Göttingen 1899.

[3]) J. D. van der Waals, Kontinuität I, S. 81 (1899).

[4]) D. Berthelot, Livre Jubilaire H. A. Lorentz, Arch. Néerl. (2) 5, 426. La Haye 1900.

anderen Methode bedient; er betrachtet die Größe $\frac{pv}{T}$, welche, wie wir früher gesehen haben, nach dem Gesetze von Avogadro im verdünnten Gaszustande einer konstanten Größe, die von dem Molekulargewicht abhängt, gleich sein muß. Es läßt sich nun das Gesetz, nach welchem sich diese Größe bei höheren Dichten ändert, theoretisch mit Hilfe der Zustandsgleichung und praktisch nach den Beobachtungen verfolgen. Es würde uns zu weit führen, wollten wir die interessante, von Berthelot bei der Diskussion dieser Größe angewandte graphische Methode oder die Anwendung auf verschiedene physikalische Probleme hier behandeln.

Prüfung der Isothermennetze.

Wir kommen jetzt zur Vergleichung der Zustandsgleichung mit der Erfahrung im ganzen Umfange des Zustandsdiagramms zu sprechen; es verdienen für diesen Zweck die graphischen Methoden ihrer Übersichtlichkeit wegen gewöhnlich den Vorzug.

Die einfachste Methode ist die, daß man die Größen p, v und T in den entsprechenden kritischen Größen als Einheiten ausdrückt: wir haben das schon früher gelegentlich getan und dabei gefunden, daß auf diesem Wege große Allgemeinheit und Vereinfachung zu erzielen ist.

Reduktion der Zustandsgleichung.

Wir führen dazu folgende Bezeichnungen ein:

$$\frac{p}{p_k} = \pi, \quad \frac{v}{v_k} = \omega, \quad \frac{T}{T_k} = \vartheta,$$

substituieren hierin nach den früheren Beziehungen die Werte von p_k, v_k und T_k und setzen dann in die Zustandsgleichung ein; es ergibt sich:

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2}\right)(3\,\omega - 1) = 8\,\vartheta.$$

Es verschwinden offenbar die Konstanten a und b aus der Gleichung, wenn man Druck, Volum und Temperatur in den kritischen Größen ausdrückt; man nennt die Größen π, ω und ϑ und die Gleichung selbst reduziert. Durch diese Reduktion ist alles spezifische, einer bestimmten Substanz eigentümliche, aus der

Gleichung verschwunden, d. h. alle Substanzen erhalten die gleiche Zustandsgleichung und dann auch vollkommen übereinstimmende Zustandsdiagramme. Damit haben wir das Gesetz der übereinstimmenden Zustände in einer sehr allgemeinen Gestalt erhalten. Um dasselbe zu prüfen, können wir z. B. die Isothermen verschiedener Temperaturen nach der Gleichung in Zeichnung bringen und damit die experimentell bestimmten Isothermen vergleichen; diese sollen mittels der beobachteten Werte der kritischen Größen auf letztere als Einheiten reduziert werden.

Vergleich der Isothermen.

Für die Darstellung der Isothermen können wir wieder die pv-Figur oder die Figur von Amagat ($pv - p$) wählen. Das allgemeine Ergebnis dieser und weiterer Untersuchungen wollen wir hier schon anführen: es bestätigt sich bei einer Reihe der verschiedensten Substanzen, wie Äther, Kohlensäure, Äthylen, Isopentan, das theoretische Resultat, daß die reduzierten Isothermen für gleiche reduzierte Temperaturen nahe zusammenfallen; diese Stoffe gehorchen also dem Gesetze der übereinstimmenden Zustände. Die Übereinstimmung in der Lage gewisser besonderer Punkte relativ zum kritischen Punkte, welche sich oben gezeigt hat, ist, wie schon bemerkt wurde, als eine teilweise Bestätigung des Gesetzes anzusehen. Eine Übereinstimmung mit der Isotherme von van der Waals findet sich aber nicht vor: daraus geht hervor, daß dem Gesetze der korrespondierenden Zustände, wiewohl es ursprünglich aus der Zustandsgleichung gefolgert wurde, eine allgemeinere Grundlage als der Gleichung selbst zukommen muß; wir wollen darauf später zurückkommen.

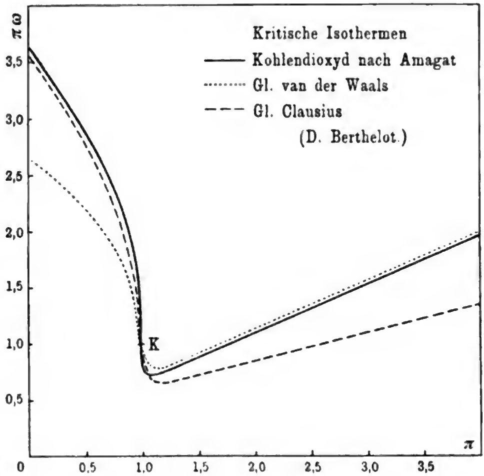
Den Unterschied zwischen Gleichung und Erfahrung wollen wir beispielsweise an der kritischen Isotherme selbst zeigen. In der Fig. 7, welche einer Arbeit von D. Berthelot[1]) entnommen ist, sind die kritische Isotherme nach der obigen Gleichung, d. h. für $\vartheta = 1$, und die experimentelle kritische Isotherme für einen genau untersuchten Stoff, wie Kohlensäure, dargestellt. Die beiden Kurven schneiden sich naturgemäß im kritischen Punkte, wo π und ω gleich der Einheit sind. Für höhere Drucke als den kritischen laufen die Kurven einander fast genau parallel, und dort

[1]) D. Berthelot, Arch. Néerl. (2) 5, 420 (1900).

entspricht daher die Zustandsgleichung der Erfahrung: bei Drucken unterhalb dem kritischen dagegen zeigt sich eine allmählich zunehmende Divergenz zwischen Theorie und Experiment. Die theoretische Gleichung ergibt, in Übereinstimmung mit dem früher schon Bewiesenen, eine viel zu kleine Kompression zwischen $p = 0$ und $p = p_k$.

Die Abweichung der beiden Kurven zwischen letzteren Grenzen könnte wenigstens großenteils gehoben werden, indem die Zahlen-

Fig. 7.



werte in der reduzierten Gleichung modifiziert würden, aber die Isotherme würde damit den Charakter einer kritischen Isotherme verlieren und die Übereinstimmung bei höheren Drucken würde dann auch zugleich gestört werden. Das nämliche ergibt sich, falls man mit der ursprünglichen, nicht reduzierten Gleichung arbeitet; es ist dann sehr wohl möglich, die Größen a und b derart zu wählen, daß die kritische Isotherme zwischen $p = 0$ und dem kritischen Drucke mit ziemlicher Genauigkeit durch die Gleichung dargestellt wird, aber zieht man die Isotherme dann nach

höheren Drucken durch, so werden sich dort erhebliche Unterschiede zeigen und wird die Isotherme auch im kritischen Punkte nicht die für denselben charakteristische Gestalt aufweisen.

Ähnliches wie hier für die kritische Isotherme nachgewiesen wurde, gilt auch mutatis mutandis für die Isothermen bei anderen Temperaturen. Um zu zeigen, eine wie nahe Übereinstimmung zwischen theoretischer und empirischer Isotherme bisweilen zu erzielen ist, führen wir als Beispiel das Ergebnis einiger Rechnungen von Baynes[1]) bei Äthylen an. Für die Prüfung wurde die Isotherme von 20° nach Versuchen von Amagat gewählt; da die kritische Temperatur von Äthylen bei ungefähr 10° liegt (kritischer Druck 58 Atm.), so zeigt diese Isotherme eine noch stark von der gleichseitigen Hyperbel abweichende Gestalt. Die Konstanten a und b wurden nun derart gewählt, daß die Isotherme am genauesten durch die Gleichung dargestellt wurde; die benutzte Gleichung lautete:

$$\left(p + \frac{0{,}00786}{v^2}\right)(v - 0{,}0024) = 0{,}0037\ (272{,}5 + t).$$

Als Einheit des Volums gilt hier das Normalvolumen bei 0° und 1 Atm. Nach dieser Gleichung sind die in der Tabelle mitgeteilten Zahlen berechnet.

p	pv (Amag.)	pv (ber.)	p	pv (Amag.)	pv (ber.)
31,88	0,914	0,895	133,26	0,520	0,520
45,80	0,781	0,782	176,01	0,643	0,642
59,38	0,522	0,624	233,58	0,807	0,805
72,86	0,416	0,387	282,21	0,941	0,940
84,16	0,399	0,392	329,14	1,067	1,067
94,53	0,413	0,413	398,71	1,248	1,254
110,47	0,454	0,456			

Die Übereinstimmung ist teilweise eine ausgezeichnete; vielleicht würden sich unterhalb 30 Atm. größere Differenzen zeigen; die Abweichung bei der dritten Beobachtung ist wohl einem Druckfehler bei Amagat zuzuschreiben. Versucht man nun jedoch die Gleichung bei der nur 10° niedrigeren kritischen Temperatur anzuwenden, so gelingt das gar nicht. Berechnet man z. B.

[1]) R. E. Baynes, Nature 23, 186 (1880).

kritische Temperatur und Druck mit Hilfe der oben angenommenen Konstanten a und b nach den früher angegebenen Beziehungen, so findet man $T_k = 263^0$, also -10^0 C, und $p_k = 50{,}5$ Atm., also ganz fehlerhafte Zahlen.

Ganz dieselben Schwierigkeiten ergeben sich bei Anwendung der Gleichung auf andere Substanzen, wie beispielsweise bei Kohlensäure[1]) und bei Chlormethyl[2]). Man hat immer gefunden, daß es wohl möglich ist, gesonderte Isothermenstücke durch die Gleichung wiederzugeben, aber erstens ergeben sich Schwierigkeiten in der Nähe des kritischen Punktes und zweitens genügen jedenfalls die gewählten Konstanten nur für diejenige Temperatur, bei der sie den Beobachtungen angepaßt worden sind, und müssen dieselben bei anderen Temperaturen jedesmal anders genommen werden. Indirekt zeigt man das am einfachsten, indem man die reduzierten (sowohl theoretische, wie empirische) Isothermen auch für andere als die kritische Temperatur in ein Zustandsdiagramm einträgt, und dann miteinander vergleicht. Es kommen dann die zusammengehörigen Isothermen in großer Entfernung voneinander zu liegen, was offenbar sagen will, daß die Gleichung mit konstanten a und b die Abhängigkeit von der Temperatur nicht mit genügender Sicherheit wiedergibt.

Sutherland[3]), der bei seinen später zu besprechenden Untersuchungen zunächst auf die Gleichung von van der Waals geführt wurde, hat dieselbe im Gaszustande an dem experimentellen Material von Amagat geprüft und dabei gefunden, daß die Gleichung die Isothermen bei gewissen elementaren Stoffen von niedriger kritischer Temperatur — Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Methan — mit ziemlicher Genauigkeit darzustellen imstande ist, und daß andere Substanzen mit komplizierteren Molekülen, wie Kohlendioxyd und Äther, eine Gleichung mit drei statt zwei Parametern erfordern. Dieser Unterschied würde offenbar den weiteren in sich schließen, daß das Gesetz der korrespondierenden Zustände nicht für die beiden Gruppen von Stoffen untereinander gelten kann; diese Folgerung wird schon einigermaßen von der Tabelle auf S. 60 bestätigt, und

---

[1]) J. D. van der Waals, Kontinuität **1**, 93 (1899).

[2]) J. P. Kuenen, Dissertation. Leiden 1892. — Arch. Néerl. **26**, 51 ff. (1893).

[3]) W. Sutherland, Phil. Mag. (5) **35**, 211 (1893).

wir werden darauf später, unter anderem im elften Kapitel, zurückkommen. Einem vollständigen Vergleiche zwischen jenen kondensierten Gasen und anderen Substanzen steht zurzeit noch unsere unvollständige Bekanntschaft mit den Kondensationsgrößen jener Gruppe von Stoffen im Wege. Das von Sutherland erhaltene Resultat kann auch, wenigstens teilweise, aus dem Umstande erklärt werden, daß die ersteren Stoffe bei relativ zu ihren kritischen Punkten höheren Temperaturen geprüft wurden.

Abweichung bei hohen Drucken.

Kehren wir noch einmal nach der kritischen Isotherme zurück; wie wir gesehen haben, liegen die theoretische und experimentelle Isotherme oberhalb des kritischen Druckes einander sehr nahe. Verfolgt man jedoch die beiden Kurven weiter nach immer höheren Drucken, jenseits der Grenzen der Figur, so kommt auch dort eine erhebliche Divergenz zum Vorschein. Die Gleichung schlägt dort die Kompressibilität zu klein an. Die Grenze, der sich nach derselben das Volum für unendlichen Druck nähert, ist augenscheinlich b oder $\frac{1}{3} v_k$; das Experiment liefert jedoch für das Grenzvolum bei den verschiedensten Substanzen Zahlen, welche nur wenig von $\frac{1}{4} v_k$ abweichen. Auf verschiedene Weise läßt sich dies Grenzvolum bestimmen, beispielsweise durch Extrapolieren der Formeln, welche die Zusammendrückbarkeit von Flüssigkeiten darstellen, nach unendlichem Druck; oder man verwendet Formeln für die Wärmeausdehnung und extrapoliert dieselben nach $T = 0$, was auf ähnliche Größen führt wie die erstere Methode[1]). Die sicherste Methode ist vielleicht die Extrapolierung nach $T = 0$ mit Hilfe des Gesetzes der geraden Mittellinie; bei dieser Temperatur ist nämlich die Dampfdichte zu vernachlässigen und die Mittellinie ergibt sofort die halbe Flüssigkeitsdichte. Nach dieser Methode hat D. Berthelot[2]) folgende Zahlen gefunden:

	O_2	Cl_2	CO_2	SO_2	C_2H_4	CCl_4	$C_4H_{10}O$	C_6H_6	Mittel
Lim φ	0,278	0,282	0,269	0,243	0,243	0,260	0,255	0,258	0,26

Es zeigt also das Experiment, wie es auch nach der Theorie selbst zu erwarten war (S. 17), daß das aus der Zustandsgleichung

[1]) Vergleiche z. B. C. M. Guldberg, Zeitschr. physik. Chemie **32**, 116 (1900).

[2]) D. Berthelot, Arch. Néerl. (2), 5, 446 (1900).

sich ergebende Grenzvolumen zu hoch ist, doch findet sich wieder eine nahe Übereinstimmung in dem reduzierten Grenzvolumen für einige sehr verschiedene Stoffe vor, wie es das Gesetz der korrespondierenden Zustände erfordert. Auf die Abänderungen der Zustandsgleichung, welche angebracht worden sind, um dieselbe mit der Erfahrung in Korrespondenz zu bringen, kommen wir erst in einem späteren Kapitel zu sprechen; hier sei nur bemerkt, daß ein einfaches Ersetzen des Zahlenfaktors 3 durch 4 im Volumgliede der Zustandsgleichung ein richtiges Ergebnis für das Grenzvolum liefern würde, aber zugleich die Gültigkeit der Gleichung bei niedrigeren Drucken in der Nähe des kritischen Punktes beeinträchtigen und daher an sich selbst nicht nützen würde.

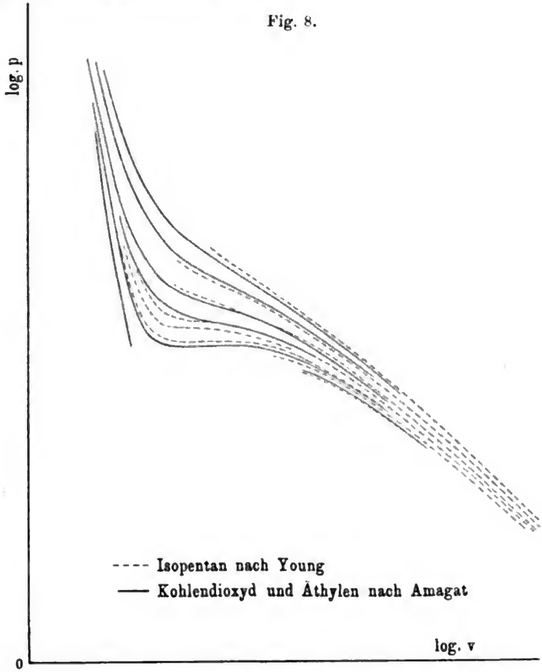
Vergleichsmethoden von Amagat und Raveau.

Es kommt bisweilen vor, daß die kritischen Größen entweder gar nicht oder wenigstens nicht mit genügender Genauigkeit gemessen worden sind, um die Reduktion der Isothermen vornehmen zu können, und die obige Methode ist dann nicht anwendbar. Auch dann ist jedoch eine Vergleichung von Stoffen mit Hinsicht auf das Gesetz der korrespondierenden Zustände noch ausführbar; betrachten wir beispielsweise das gewöhnliche pv-Diagramm: die Reduktion kommt darauf hinaus, daß man alle Drucke und Volumina einer Substanz in dem gleichem Verhältnis vergrößert oder verkleinert; hat man für beide Größen das richtige Verhältnis getroffen, so muß es nachher möglich sein, die Isothermennetze zweier Stoffe zur Deckung zu bringen, und es läßt sich schließlich kontrollieren, ob die Temperaturen der sich überdeckenden Isothermen fortwährend in einem gleichen Verhältnis zueinander stehen. Es ist aber offenbar unnötig, beide Netze zu reduzieren, es genügt, zu versuchen, ob man durch Änderung der Einheiten beider Koordinaten des einen Netzes dasselbe mit dem zweiten zur Koinzidenz bringen kann. Amagat[1]) hat sich bei dergleichen Prüfungen folgender Methode bedient: Das eine Netz wird senkrecht zu einem parallelen Lichtbündel aufgestellt; das zweite Netz wird auf eine Glasplatte eingetragen und derart in dem Lichtbündel gehalten, daß sein Schatten auf die erste Figur

[1]) E.-H. Amagat, Compt. rend. **123**, 30, 83 (1896). — Journ. de Phys. (3), **6**, 1 (1897).

fällt; die Prüfung besteht dann darin, daß man versucht, durch Drehung der Glasplatte um die beiden Koordinatenachsen die Figuren zur Koinzidenz zu bringen; das Drehen um eine Achse hat augenscheinlich den nämlichen Effekt, wie die erforderliche Reduktion der anderen Koordinate.

Fig. 8.

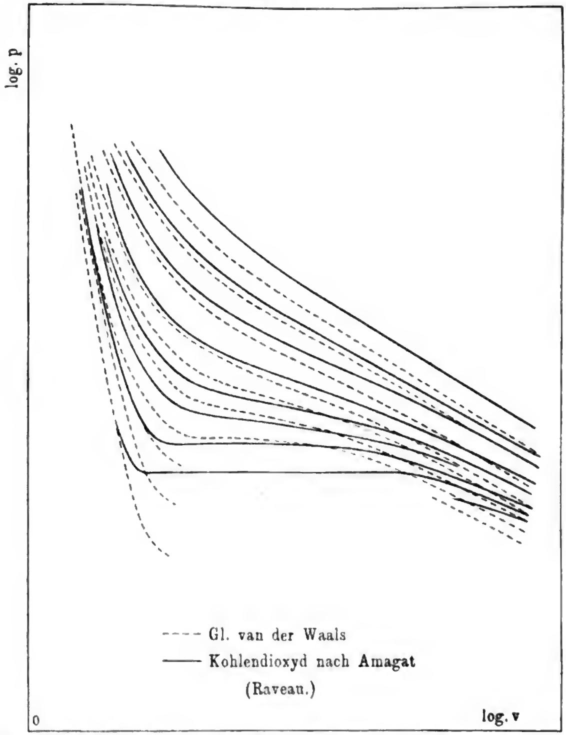


Eine sehr einfache und sichere Methode ist von Raveau[1]) angegeben worden; statt p und v selbst wendet er die Logarithmen dieser Größen als die rechtwinkeligen Koordinaten für die Dar-

[1]) C. Raveau, Compt. rend. **123**, 109 (1896). — Journ. de Phys. (3), **6**, 432 (1897).

stellung der Isothermen an; eine Änderung der Einheiten läßt sich nun einfach durch eine parallele Verschiebung des Netzes vollziehen, was wohl keiner weiteren Erläuterung bedarf. Man

Fig. 9.



zeichnet also die eine Figur auf Glas oder durchsichtiges Papier und versucht dann die beiden durch parallele Verschiebung zur Deckung zu bringen; ist das gelungen, so muß noch das Verhältnis der koinzidierenden Isothermen auf Konstanz geprüft werden.

Der Vergleich mit der Zustandsgleichung läßt sich auch nach dieser Methode durchführen; man hat einfach für die Konstanten a und b beliebige Zahlen anzunehmen, dann die Isothermen zu ziehen und nach einer der obigen Methoden mit den experimentellen Isothermen zu vergleichen. Das allgemeine Ergebnis dieser Untersuchungen haben wir oben schon ausgeführt. Die Fig. 8 und 9 geben einige logarithmische Isothermennetze wieder. Fig. 8[1]) zeigt die vorzügliche Übereinstimmung zwischen drei Substanzen von ganz verschiedener kritischer Temperatur miteinander und Fig. 9[2]) läßt die Nichtübereinstimmung mit der Zustandsgleichung in der Nähe des kritischen Punktes deutlich sehen.

Literatur.

Prüfung der Gleichung in homogenen Zuständen.

J. D. van der Waals, Kontinuität I, p. 87 ff. (1873), Leipzig 1899. (Kohlendioxyd.)

R. E. Baynes, Nature **23**, 186 (1880). (Äthylen.)

F. Roth, Wied. Ann. **11**, 1 (1880). (Kohlendioxyd, Stickstoffoxydul, Schwefeldioxyd, Ammoniak, Äthylen.)

J. P. Kuenen, Arch. Néerl. **26**, 354 (1893). (Chlormethyl.)

C. Raveau, Compt. rend. **123**, 109 (1896); Journ. de Phys. (3) **6**, 432 (1897). (Kohlendioxyd, Äthylen.)

D. Berthelot, Arch. Néerl. (2) **5**, 417 (1900). (Kohlendioxyd, Äthylen.)

M. Reinganum, Dissertation, S. 29 ff., Göttingen 1899. (Äther, Kohlendioxyd, Äthylen, Sauerstoff, Stickstoff, Isopentan, Hexan); Drudes Ann. **6**, 533, 549 (1901). (Verdünnte Gase.)

Lineare Beziehung zwischen p und T.

W. Ramsay und S. Young, Phil. Mag. (5) **23**, 435 (1887).

G. F. Fitzgerald, Proc. R. S. L. **42**, 50 (1887).

C. Barus, Phil. Mag. (5) **30**, 338 (1890).

E.-H. Amagat, Ann. Chim. Phys. (6) **29**, 130, 533 (1893).

S. Young, Proc. Phys. Soc. L. 1894—1895, S. 602.

G. L. Thomas und S. Young, Trans. Chem. Soc. **67**, 107 (1895).

J. Rose-Innes und S. Young, Phil. Mag. (5) **47**, 353 (1899).

---

[1]) Nach Raveau und Reinganum.

[2]) Nach Raveau.

Achtes Kapitel.

Fortsetzung.

C. Sättigungsgebiet.

Bisher ist nur auf die Isothermen außerhalb des Sättigungsgebietes Rücksicht genommen worden, aber die betrachteten Methoden sind auch in letzterem anwendbar. Nach der Zustandsgleichung und dem daraus gefolgerten Gesetze der korrespondierenden Zustände sollen die reduzierten Zustandsdiagramme aller Substanzen, welche Koordinaten man auch wählen möge, identisch sein. Daraus lassen sich nun unmittelbar wichtige Folgerungen, die Sättigungsgrößen betreffend, herleiten; da nämlich das reduzierte Isothermennetz für alle Stoffe zusammenfällt und die Sättigungszustände daraus immer nach der nämlichen geometrischen Methode Maxwells herzuleiten sind, so müssen offenbar die Ergebnisse bei allen Substanzen identisch sein, d. h. die reduzierten Grenzkurven und Dampfdruckkurven stimmen genau überein, oder anders ausgedrückt: der reduzierte Dampfdruck und die reduzierten Volumina von Flüssigkeit und Dampf werden bei gleicher reduzierter Temperatur dieselben Werte haben.

Prüfung der Sättigungsgrößen.

Die Prüfung dieser Regeln könnte in ähnlicher Weise, wie die Vergleichung der Isothermen, graphisch nach einer der obigen Methoden durchgeführt werden; in diesem Falle käme es auf das Zusammenfallen der reduzierten Sättigungskurven an[1]). Man hat aber hier gewöhnlich die zahlenmäßige Vergleichung vorgezogen; dort, wo man die kritischen Werte genügend sicher kennt, ist diese Methode viel schärfer und empfindlicher, wiewohl nicht so übersichtlich wie die graphische. Man dividiert die beobachteten Drucke und Volumina durch die entsprechenden kritischen Größen und vergleicht dieselben dann bei übereinstimmenden reduzierten

---

[1]) Diese Methode wurde unter anderen von A. Nadeschdin (Exners Rep. 23, 617, 1887) verwendet bei der Prüfung der Gleichungen von van der Waals und von Clausius bei Äther.

Temperaturen. Es stehen für dergleichen Prüfungen eine große Zahl von Beobachtungen zur Verfügung, und es soll speziell das sehr genaue von S. Young, teils in Verbindung mit Ramsay beschaffte Material erwähnt werden. Auf die Reproduktion der ausführlichen, von Young[1]) berechneten Tabellen wollen wir hier verzichten, und es soll nur das allgemeine Ergebnis dieser Untersuchungen kurz zusammengefaßt werden; es stimmt dasselbe wesentlich mit den Resultaten der Untersuchungen über die Isothermen, welche oben besprochen wurden, überein.

Einerseits bestätigt sich das Resultat, daß eine große Menge von Substanzen dem Gesetze der korrespondierenden Zustände mit ziemlich großer Genauigkeit gehorcht, diese nennt man deshalb „normal"; andererseits gibt es gewisse Gruppen von Substanzen (Wasser, niedere Alkohole und Säuren usw.), welche in ganz ausgesprochener Weise von den Stoffen der ersten Gruppen abweichen und also dem Gesetze gar nicht folgen, diese heißen „anormal". Letztere zeigen, wie wir später zeigen wollen, ihre Anomalien nicht nur in allen Größen und Beziehungen, welche unmittelbar mit dem Zustandsdiagramm zusammenhängen, sondern auch in anderer Hinsicht, wobei dieser Zusammenhang weniger in die Augen fällt, wie z. B. in der Abhängigkeit der Kapillarkonstante von der Temperatur. Endlich scheinen die einatomigen Stoffe eine gesonderte Gruppe zu bilden, deren Glieder wohl miteinander, aber nicht mit den übrigen normalen Stoffen übereinstimmen. Schließlich sei noch erwähnt, daß die normalen Stoffe unzweifelhafte Abweichungen vom Gesetz aufweisen, welche nicht Beobachtungsfehlern zuzuschreiben sein können und die speziell bei den leichteren Stoffen, kondensierten Gasen, hervortreten. Weiteres darüber bei der detaillierten Besprechung des Gesetzes im Kapitel XI.

Herleitung der Sättigungsgrößen aus der Zustandsgleichung.

a) pv-Diagramm.

Untersucht man nun wieder die Korrespondenz zwischen den beobachteten Sättigungsgrößen und den von der Zustandsgleichung geforderten, so ergibt sich, genau wie bei der Prüfung der Iso-

[1]) S. Young, Phil. Mag. (5) **33**, 153 (1892).

thermen, ein schroffer Gegensatz statt der zu erwartenden Korrespondenz. Auf verschiedene Arten hat man die theoretischen Sättigungsgrößen aus der Zustandsgleichung abgeleitet. Erstens kann man einfach graphisch verfahren. Man trägt dann für eine bestimmte Temperatur eine reduzierte Isotherme nach der Gleichung

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2}\right)(3\,\omega - 1) = 8\,\vartheta$$

auf Koordinatenpapier ein und versucht dann, in Übereinstimmung mit dem Maxwellschen Prinzip, eine der Volumachse parallele Gerade derart zu ziehen, daß die zwischen ihr und der Isotherme eingeschlossenen Flächenstücke einander gleich sind; diese Gleichheit beurteilt man entweder durch Zählung der Quadrate des Koordinatenpapiers oder mittels des Planimeters.

Nach dieser Methode hat Hilton[1]) folgende Tabelle erhalten:

ϑ	π	ω_1	ω_2
1	1	1	1
0,937	0,773	0,660	1,84
0,875	0,587	0,573	2,53
0,844	0,486	0,545	3,31
0,750	0,281	0,495	4,83
0,625	0,090	0,441	
0,500	0,048	0,418	
0	0	0,333	

b) Analytische Herleitung.

Für die fragliche Bestimmung der Sättigungsgrößen kann man aber auch rechnerisch verfahren. Nach dem Gesetz von Maxwell hat man die Beziehung

$$p\,(v_2 - v_1) = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv.$$

Setzt man hierin unter dem Integralzeichen den Wert von p nach der Zustandsgleichung ein, so erhält man leicht:

$$p\,(v_2 - v_1) = R\,T\,log\,\frac{v_2 - b}{v_1 - b} + \frac{a}{v_2} - \frac{a}{v_1}$$

[1]) H. Hilton, Phil. Mag. (6) 1, 579; 2, 803 (1901.)

oder

$$\left(p + \frac{a}{v_2 v_1}\right)(v_2 - v_1) = RT \log \frac{v_2 - b}{v_1 - b} \cdot$$

Da die Sättigungspunkte F und D in der Fig. 4 (S. 25) auf der Isotherme liegen, so gelten noch die beiden Gleichungen:

$$\left(p + \frac{a}{v_1^2}\right)(v_1 - b) = RT \quad \text{und} \quad \left(p + \frac{a}{v_2^2}\right)(v_2 - b) = RT.$$

Denkt man sich nun aus diesen drei Gleichungen je zwei der vier Größen p, v_1 v_2 und T eliminiert, so ergeben sich Beziehungen zwischen den zwei übrigbleibenden, d. h. man findet z. B. den Dampfdruck oder die spezifischen Volumina von Flüssigkeit und Dampf als Funktionen der Temperatur. Die Größen können dann endgültig auf die kritischen Größen reduziert werden.

Es ist jedoch einfacher, unmittelbar mit der reduzierten Gleichung anzufangen; man hat dann analog wie oben das Maxwellsche Gesetz in der Form:

$$\pi\,(\omega_2 - \omega_1) = \int_{\omega_1}^{\omega_2} \pi\, d\,\omega.$$

Substituieren wir in dieser Gleichung π nach der Zustandsgleichung und führen die Integration aus, so finden wir leicht:

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega_1 \omega_2}\right)(\omega_2 - \omega_1) = \frac{8}{3}\,\vartheta \log \frac{3\,\omega_2 - 1}{3\,\omega_1 - 1};$$

überdies gelten noch die zwei Gleichungen, welche man erhält durch Einsetzen von ω_1 und ω_2 in die Zustandsgleichung:

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega_1^{\,2}}\right)(3\,\omega_1 - 1) = 8\,\vartheta \quad \text{und} \quad \left(\pi + \frac{3}{\omega_2^{\,2}}\right)(3\omega_2 - 1) = 8\,\vartheta.$$

Unser Zweck ist nun die Elimination von zwei der vier Größen π, ω_1, ω_2 und ϑ aus diesen drei Gleichungen und die Lösung der resultierenden Gleichung zwischen den zwei übrigbleibenden Größen. Aus den beiden letzteren Gleichungen erhält man für den Druck und die Temperatur:

$$\pi = \frac{1}{\omega_1^{\,2}\,\omega_2^{\,2}}\,(3\omega_1\,\omega_2 - \omega_1 - \omega_2)$$

und

$$8\,\vartheta = \frac{(\omega_1 + \omega_2)}{\omega_1^{\,2}\,\omega_2^{\,2}}\,(3\,\omega_1 - 1)\,(3\,\omega_2 - 1)$$

und dann nach Substitution in die erstere Gleichung eine Beziehung zwischen den beiden Voluminis:

$$3(6\omega_1\omega_2 - \omega_1 - \omega_2)(\omega_2 - \omega_1)$$
$$= (\omega_1 + \omega_2)(3\omega_1 - 1)(3\omega_2 - 1)\log\frac{3\omega_2 - 1}{3\omega_1 - 1}.$$

Wenn man aus der Gleichung für π oder aus derjenigen für ϑ entweder ω_1 oder ω_2 berechnet und das Ergebnis in die dritte Gleichung einsetzt, so erhält man Beziehungen entweder zwischen Druck und Volum oder zwischen Temperatur und Volum, deren erstere die analytische Darstellung der Saturationskurve in der pv-Figur wäre. Die Elimination der beiden Volumina zugleich gelingt nicht, so daß sich die Beziehung zwischen Dampfdruck und Temperatur nicht in der Gestalt einer einzigen Gleichung schreiben läßt. Das Hinschreiben der Endgleichungen zwischen ϑ, ω und π, ω wäre ganz nutzlos, da dieselben für praktische Zwecke zu verwickelt sind; die Berechnung der fraglichen Größen ist jedenfalls unmöglich. Für eine eingehende Diskussion der Gleichungen vom mathematischen Gesichtspunkte aus verweisen wir auf die Arbeit von Hilton.

c) Methode von Planck.

Auch ohne die Lösung der Gleichungen können dieselben zur Ausrechnung von Tabellen über die Kondensationsgrößen verwendet werden, wie es zuerst Planck und Clausius für die etwas kompliziertere, von Clausius[1]) aufgestellte Zustandsgleichung getan haben. Die Methode Plancks[2]) läßt sich sofort auf die Gleichung von van der Waals anwenden. Setzen wir

$$\omega_2 - \tfrac{1}{3} = r\cos^2\tfrac{1}{2}\varphi \quad \text{und} \quad \omega_1 - \tfrac{1}{3} = r\sin^2\tfrac{1}{2}\varphi,$$

so ergibt sich durch Substitution in die dritte Gleichung, welche nur die Volumina enthält:

$$r = -\frac{2}{3\sin^2\varphi}\,\frac{\cos\varphi + \sin^2\varphi\,\log\tan\frac{1}{2}\varphi}{\cos\varphi + \log\tan\frac{1}{2}\varphi}.$$

Im kritischen Punkte, wo $\omega_2 = \omega_1$, ist $\varphi = 90^0$; die untere Grenze für φ ist 0^0, und jedem Wert von φ zwischen diesen

---

[1]) R. Clausius, Wied. Ann. **9**, 337 (1880).
[2]) M. Planck, Wied. Ann. **13**, 535 (1881).

Grenzen entspricht ein bestimmter Sättigungszustand der Substanz. Man wählt also für φ einen beliebigen Winkel und berechnet dann nacheinander die Größen r, ω_1 und ω_2, ϑ und π. Nach dieser Methode fand Stoletow[1]) folgende Tabelle, in der auch die, von ihm nicht mitgeteilten, Werte von φ mitangegeben sind.

φ	ϑ	π
90°	1	1
80°	0,9960	0,984
70°	0,9861	0,954
65°	0,9780	0,914
60°	0,9677	0,876
55°	0,9549	0,829
50°	0,9396	0,776

Nach derselben Methode erhielt Batschinski[2]) folgende Tabelle über die Beziehung zwischen Temperatur und spezifischem Volumen; der Vollständigkeit wegen sind auch wieder die verwendeten Winkel φ der Tabelle hinzugefügt worden.

φ	ϑ	ω_1	ω_2
90°	1	1	1
40°	0,89894	0,6021	2,3625
25°	0,80247	0,5190	4,1103
15°	0,69682	0,4659	7,9828
8°	0,58213	0,4275	19,585
4°	0,48222	0,4028	57,30
2°	0,40712	0,3877	178,8
15′	0,30723	0,3709	1974
0°	0,00000	0,3333	∞

d) Methode von Clausius.

Bei der Lösung des nämlichen Problems wählt Clausius[3]) den Logarithmus in der Volumgleichung selbst als neue Ver-

[1]) A. Stoletow, Journ. d. Russ. phys.-chem. Gesellsch. **14**, 167 (1882).

[2]) A. J. Batschinski, Zeitschr. physik. Chem. **41**, 741 (1902).

[3]) R. Clausius, Wied. Ann. **14**, 279, 692 (1881).

änderliche, drückt durch dieselbe die vier Größen Temperatur, Druck und die beiden Volumina aus und berechnet dann eine Tabelle [1]), welche die Abhängigkeit dieser Größen voneinander zum Ausdruck bringt. Diese Tabelle bezieht sich freilich auf die von Clausius aufgestellte modifizierte Zustandsgleichung, läßt sich aber doch leicht für die ursprüngliche Gleichung von van der Waals verwenden: dies scheint bisher übersehen worden zu sein. Wie man leicht findet, bestehen zwischen den bei Clausius vorkommenden Größen ϑ, $\frac{\Pi}{\Pi_c}$, $\frac{W}{W_c}$ und $\frac{w}{w_c}$ und den unserigen folgende Beziehungen:

$$\vartheta = \vartheta, \quad \frac{\Pi}{\Pi_c} = \frac{\pi}{\vartheta}, \quad \frac{W}{W_c} = \frac{3}{2}\,\omega_2 - \frac{1}{2}, \quad \frac{w}{w_c} = \frac{3}{2}\,\omega_1 - \frac{1}{2}.$$

Nach diesen Gleichungen ist die folgende für die van der Waalssche Gleichung geltende Tabelle von J. P. Dalton berechnet:

ϑ	π	ω_1	ω_2
1	1	1	1
0,99	0,960 48	0,830 28	1,2418
0,98	0,921 92	0,775 35	1,3757
0,97	0,884 29	0,737 46	1,4957
0,96	0,847 62	0,708 17	1,6117
0,95	0,811 88	0,684 12	1,7271
0,94	0,777 08	0,663 68	1,8438
0,93	0,743 19	0,645 92	1,9633
0,92	0,710 24	0,630 19	2,0867
0,91	0,678 16	0,616 15	2,2151
0,90	0,647 00	0,603 39	2,3487
0,89	0,616 74	0,591 76	2,4889
0,88	0,587 36	0,581 07	2,6361
0,87	0,558 86	0,571 17	2,7910
0,86	0,531 26	0,561 95	2,9545
0,85	0,504 49	0,553 36	3,1276
0,84	0,478 59	0,545 31	3,3113
0,83	0,453 53	0,537 73	3,5064

[1]) l. c., S. 694—695.

ϑ	π	ω_1	ω_2
0,82	0,429 33	0,530 58	3,7141
0,81	0,405 93	0,523 82	3,9356
0,80	0,383 35	0,517 41	4,1725
0,79	0,361 60	0,511 31	4,4259
0,78	0,340 64	0,505 51	4,6978
0,77	0,320 48	0,499 98	4,9896
0,76	0,301 09	0,494 69	5,3041
0,75	0,282 46	0,489 63	5,6431
0,74	0,264 59	0,484 78	6,0093
0,73	0,247 47	0,480 13	6,4057
0,72	0,231 08	0,475 65	6,8355
0,71	0,215 41	0,471 35	7,3027
0,70	0,200 46	0,467 19	7,8113
0,69	0,186 20	0,463 19	8,366
0,68	0,172 62	0,459 34	8,973
0,67	0,159 71	0,455 61	9,639
0,66	0,147 46	0,452 01	10,371
0,65	0,135 84	0,448 51	11,177
0,64	0,124 85	0,445 13	12,067
0,63	0,114 48	0,441 86	13,052
0,62	0,104 70	0,438 69	14,147
0,61	0,095 508	0,435 60	15,366
0,60	0,086 868	0,432 62	16,730
0,59	0,078 783	0,429 71	18,256
0,58	0,071 230	0,426 87	19,973
0,57	0,064 188	0,424 13	21,913
0,56	0,057 646	0,421 45	24,109
0,55	0,051 581	0,418 84	26,609
0,54	0,045 975	0,416 30	29,465
0,53	0,040 812	0,413 83	32,741
0,52	0,036 073	0,411 41	36,517
0,51	0,031 738	0,409 05	40,891
0,50	0,027 789	0,406 75	45,984
0,49	0,024 205	0,404 51	51,947
0,48	0,020 966	0,402 31	58,969
0,47	0,018 054	0,400 17	67,30
0,46	0,015 451	0,398 07	77,23
0,45	0,013 134	0,396 02	89,15
0,44	0,011 085	0,394 02	103,58
0,43	0,009 283 3	0,392 06	121,20

ϑ	π	ω_1	ω_2
0,42	0,007 709 5	0,390 13	142,89
0,41	0,006 346 4	0,388 25	169,83
0,40	0,005 174 4	0,386 41	203,63
0,39	0,004 175 3	0,384 60	246,49
0,38	0,003 331 8	0,382 83	301,49
0,37	0,002 626 5	0,381 09	372,93
0,36	0,002 043 5	0,379 39	466,98
0,35	0,001 567 3	0,377 72	592,61
0,34	0,001 183 5	0,376 08	763,1
0,33	0,000 878 5	0,374 46	998,6
0,32	0,000 640 1	0,372 88	1 330,1
0,31	0,000 456 9	0,371 33	1 806,1
0,30	0,000 318 8	0,369 80	2 505,9
0,29	0,000 217 0	0,368 30	3 560,3
0,28	0,000 143 7	0,366 82	5 193,5
0,27	0,000 092 2	0,365 37	7 802
0,26	0,000 057 2	0,363 95	12 111
0,25	0,000 034 2	0,362 54	19 509
0,24	0,000 019 5	0,361 16	32 760
0,23	0,000 010 63	0,359 80	57 670
0,22	0,000 005 48	0,358 46	107 120
0,21	0,000 002 65	0,357 14	211 560
0,20	0,000 001 18	0,355 84	448 520

Der Verfasser hat sich davon überzeugt, daß die Claususschen Rechnungen mit großer Sorgfalt ausgeführt worden sind, und daß demzufolge auch die obige Tabelle sehr zuverlässig ist: es wurde nämlich dieselbe bei sehr verschiedenen Temperaturen durch einige Rechnungen nach dem Planckschen Schema geprüft, und dabei ergab sich, daß nur die letzte in der Tabelle gegebene Ziffer um einige Einheiten unsicher sein dürfte, wie auch aus einer kleinen Unregelmäßigkeit der zweiten Differenzen in der Tabelle von Clausius, speziell in den Dampfvolumen ω_2, hervorgeht. Einzelne Fehler sind natürlich nicht ganz ausgeschlossen.

Ein Vergleich dieser Tabelle mit der oben mitgeteilten Tabelle von Hilton zeigt, daß die von letzterem verwendete graphische Methode speziell bei niedrigen Temperaturen ziemlich ungenaue Resultate ergeben hat.

Endlich gibt es noch zwei graphische Methoden, welche auf den Eigenschaften gewisser thermodynamischer Funktionen beruhen und ihrer allgemeinen Verwendbarkeit wegen Erwähnung verdienen, wiewohl dieselben im speziellen Falle der einfachen van der Waalsschen Gleichung den Resultaten der Rechnung an Genauigkeit nachstehen. Die fraglichen Funktionen sind die freie Energie ψ und das thermodynamische Potential φ, deren Bedeutung wir hier als bekannt voraussetzen. Mittels derselben läßt sich die Gleichgewichtsbedingung zwischen Flüssigkeit und Dampf, welche bisher in der Form des Kriteriums Maxwells verwendet wurde, in anderer Weise zum Ausdruck bringen.

e) Methode der freien Energie.

Was erstens die freie Energie ψ anbetrifft, so denken wir uns diese Größe als Funktion von dem Volum v bei konstanter Temperatur in einem rechtwinkeligen Achsensystem durch Kurven dargestellt: da $-\frac{\partial \psi}{\partial v_T} = p$, so gibt die Tangente an dieser Kurve in einem beliebigen Punkte durch ihre Richtung den Druck der Substanz bei der gegebenen Temperatur und bei dem bestimmten Volum an; die fraglichen Sättigungsgrößen ergeben sich nun, indem man der Kurve eine Doppeltangente anlegt: die beiden Berührungspunkte liefern die Volumina von Flüssigkeit und Dampf, und die Richtung der Tangente gibt den Dampfdruck an.

Um die Sättigungsgrößen nach der Zustandsgleichung zu berechnen, hat man also nur ψ aus derselben herzuleiten: substituiert man dazu in die obige Gleichung den Wert von p und integriert, so findet man sofort:

$$\psi = -R\,T \log (v - b) - \frac{a}{v} + K,$$

wo die Integrationskonstante K nur von der Temperatur, nicht auch vom Volum abhängt. Führen wir nun die reduzierten Größen in diese Gleichung ein und eliminieren die Größen a und b, so ergibt sich:

$$-\frac{\psi}{R\,T_k} = \vartheta \log (\omega - \tfrac{1}{3}) + \frac{9}{8\,\omega} + L,$$

wo unter der Konstante L alles zusammengefaßt ist, was bei isothermer Volumänderung konstant bleibt. Nach dieser Gleichung

lassen sich die Isothermen in der ψv-Figur konstruieren und dann nach oben die Sättigungszustände auffinden. Die Tangenten ergeben jetzt $\frac{3}{8}\pi$ statt π selbst, wie durch die Differenzierung sofort einleuchtet.

Das Prinzip dieser Methode rührt von van der Waals[1]) her und sie ist später zuerst von Kamerlingh-Onnes[2]) für die Berechnung der Sättigungsgrößen verwendet worden: derselbe hat jedoch keine Zahlenwerte mitgeteilt. Unabhängig hat J. P. Dalton auf Veranlassung des Verfassers diese Methode angewandt, und es mögen hier einige seiner Ergebnisse mitgeteilt werden. Um die Genauigkeit noch zu erhöhen, wurde nur der Sättigungsdruck unmittelbar aus den Kurven abgeleitet und wurden mit Hilfe desselben dann die Volumina aus der Zustandsgleichung gefunden.

ϑ	π	ω_1	ω_2
1	1	1	1
0,95	0,8095	0,6854	1,744
0,90	0,6494	0,6029	2,337
0,85	0,5058	0,5532	3,113
0,80	0,3840	0,5174	4,162
0,75	0,2825	0,4896	5,642
0,70	0,2007	0,4671	7,799
0,65	0,1364	0,4485	11,162
0,60	0,0869	0,4326	16,722
0,50	0,0280	0,4067	45,621

f) Methode des thermodynamischen Potentials.

Riecke[3]) hat von der zweiten genannten Größe φ Gebrauch gemacht; man erhält dieselbe aus ψ unmittelbar durch Addition von $p \times v$. Leichte Rechnung ergibt dann die Beziehung

$$\frac{\varphi}{R\,T_k} = \vartheta \left[\frac{\omega}{\omega - \frac{1}{3}} - log\,(\omega - \tfrac{1}{3})\right] - \frac{9}{4\,\omega} + M.$$

[1]) J. D. van der Waals, Kontinuität II, S. 5 (1900).

[2]) H. Kamerlingh-Onnes, Arch. Néerl. (2) 5, 665 (1900); Commun. Leiden, Nr. 66.

[3]) E. Riecke, Wied. Ann. 53, 379 (1894); 54, 739 (1895).

Nun besitzt das thermodynamische Potential die Eigenschaft, daß demselben für koexistierende Flüssigkeit und Dampf gleiche Werte zukommen. Um diese Eigenschaft für den obigen Zweck zu benutzen, geht Riecke folgendermaßen vor: Er zeichnet für jede Temperatur in einer Figur sowohl die gewöhnliche Isotherme $(p v)$ wie die φv-Kurve nach der obigen Gleichung und versucht dann die zwei Volumina so zu wählen, daß die zugehörigen Punktepaare auf beiden Kurven auf gleicher Höhe über der v-Achse liegen, so daß die vier Punkte ein Rechteck bilden: dann ist nämlich sowohl $p_1 = p_2$ wie $\varphi_1 = \varphi_2$.

Nach dieser Methode erhielt Riecke folgende Tabelle: nur der Druck bei $\vartheta = 0{,}60$ weicht erheblich von dem richtigen Werte ab. Um den ganz enormen Unterschied zwischen Zustandsgleichung und Erfahrung deutlich zu zeigen, hat Riecke die entsprechenden Größen für einen typischen normalen Stoff, Fluorbenzol, hinzugefügt.

ϑ	Zustandsgleichung			Fluorbenzol		
	π	ω_1	ω_2	π	ω_1	ω_2
1	1	1	1	1	1	1
0,95	0,807	0,693	1,78	0,678	0,570	2,82
0,90	0,650	0,602	2,32	0,472	0,507	4,16
0,85	0,507	0,553	3,05	0,308	0,463	8,12
0,80	0,384	0,517	4,14	0,180	0,435	13,10
0,75	0,288	0,489	5,53	0,115	0,415	23,72
0,70	0,199	0,466	7,75	0,055	0,396	44,00
0,65	0,137	0,448	10,90			
0,60	0,109	0,432	16,60			

Die Ähnlichkeit zwischen den theoretischen und den beobachteten Isothermen, welche wir so oft bemerkt haben, zeigt sich in diesen Zahlen fast gar nicht mehr: die Kondensationspunkte von Fluorbenzol fallen viel weiter auseinander, und der Druck nimmt viel rascher ab, als nach der Zustandsgleichung der Fall sein würde.

Gesetz der Mittellinie.

Mit Hilfe der oben erhaltenen Sättigungsgrößen läßt sich nun noch die Frage beantworten, wie sich die Zustandsgleichung

zwei wichtigen empirischen Gesetzen gegenüber verhält; das erstere ist das schon früher erwähnte Gesetz der geraden Mittellinie (S. 59)[1]. Man könnte die Frage analytisch behandeln, aber einfacher ist es, mit Hilfe der Tabelle graphisch zu verfahren, indem man die Dichtigkeiten von Flüssigkeit und Dampf $\frac{1}{\omega_1}$ und $\frac{1}{\omega_2}$ berechnet und dann ihren Mittelwert als Funktion von ϑ darstellt. Die aus der Zustandsgleichung hervorgehende Mittellinie erweist sich als bei der kritischen Temperatur nur wenig, später etwas stärker gekrümmt: die Krümmung ist konvex gegen die Temperaturachse und stimmt dem Vorzeichen nach mit der Krümmung bei den Substanzen kleinen Molekulargewichtes überein (Kap. XI), aber die Abweichung von der Geraden ist stärker als bei den empirischen Mittellinien.

Dampfdruckgesetz.

Das zweite zu prüfende Gesetz ist eine von van der Waals[2] aufgestellte empirische Formel für den Dampfdruck und dessen Abhängigkeit von der Temperatur, nämlich:

$$\log \frac{p_k}{p} = f\left(\frac{T_k}{T} - 1\right) \quad \text{oder} \quad \log \pi = f\left(1 - \frac{1}{\vartheta}\right);$$

berechnet man die Größe f nach dieser Beziehung aus den Dampfdrucken normaler Stoffe, so ergibt sich dieselbe, wenn nicht genau, doch mit einer gewissen Annäherung, konstant. Die nachstehende Tabelle enthält die aus den Beobachtungen von Amagat[3] oberhalb 0° und denjenigen von Kuenen und Robson[4] unterhalb 0° berechneten Werte von f für Kohlendioxyd.

---

[1] H. Kamerlingh-Onnes, Arch. Néerl. (2) 5, 665 (1900); Comm. Leiden, Nr. 66. — A. J. Batschinski, Zeitschr. physik. Chem. 41, 741 (1902). — G. Bakker, Zeitschr. physik. Chem. 47, 231 (1904), hat bewiesen, daß die beiden Gesetze nicht zugleich mathematisch exakt sein können.

[2] J. D. van der Waals, Kontinuität I, S. 158 (1899).

[3] E.-H. Amagat, Ann. chim. phys. (6) 29, 136 (1893).

[4] J. P. Kuenen und W. G. Robson, Phil. Mag. (6) 3, 155 (1902).

Kohlensäure $T_k = 273{,}09 + 31{,}35 = 304{,}44$ $p_k = 72{,}9$.

t	T	p	f
20°	293,09	56,3	2,90
10	283,09	44,2	2,88
0	273,09	34,3	2,85
— 10	263,09	26,0	2,85
20	253,09	19,3	2,84
30	243,09	14,0	2,84
40	233,09	9,82	2,84
50	223,09	6,60	2,86
60	213,09	4,30	2,87
63,13	209,96	3,685	2,88

Ähnliche langsam veränderliche Werte von f ergeben sich bei anderen normalen Stoffen: die Konstante beträgt bei Verwendung von gewöhnlichen Logarithmen, wie in der Tabelle, ungefähr 3, in natürlichen Logarithmen liegt ihr Wert unweit 7; natürlich soll f, ob konstant oder nicht, nach dem Gesetze der korrespondierenden Zustände für alle Stoffe bei übereinstimmenden Temperaturen gleiche Werte aufweisen: wir kommen darauf im elften Kapitel zurück.

ϑ	f	ϑ	f	ϑ	f
1	1,7372	0,70	1,6286	0,40	1,5241
0,95	1,7197	0,65	1,6101	0,35	1,5103
0,90	1,7019	0,60	1,5917	0,30	1,4985
0,85	1,6838	0,55	1,5736	0,25	1,4887
0,80	1,6656	0,50	1,5561	0,20	1,4820
0,75	1,6471	0,45	1,5396		

In der obigen Tabelle findet man die Werte von f nach der Zustandsgleichung: dieselben sind viel weniger konstant als bei Kohlensäure und auch viel kleiner; der Grenzwert bei der kritischen Temperatur ist 1,737, oder in natürlichen Logarithmen genau 4. In diesem Punkte hängt nämlich die Gleichung mit einer früher angewandten zusammen (S. 65). Differenzieren wir die Gleichung nach T, so erhalten wir:

$$\frac{T}{p}\frac{dp}{dT} = f\frac{T_k}{T}$$

und daher im kritischen Punkte, d. h. im Endpunkte der Dampfdruckkurve,

$$\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_k = f,$$

eine dort bewiesene Beziehung: die Konstanten f hier und dort sind also miteinander identisch.

Man kann der obigen Formel noch folgenderweise eine physikalische Bedeutung beilegen [1]; man hat offenbar

$$\frac{T}{p}\frac{dp}{dT} = \frac{(v_1 - v_2)\, T\frac{dp}{dT}}{(v_2 - v_1)\, p} = \frac{L}{A},$$

wo L die latente Wärme und A die äußere Arbeit bei der Verdampfung darstellt: der Ausdruck kann also als das Umgekehrte des Nutzeffektes bei der Verdampfung gedeutet werden. Nun ist aber nach der fraglichen Beziehung

$$\frac{T}{p}\frac{dp}{dT} : \left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_k = T_k : T,$$

d. h. die van der Waalssche Beziehung ist gleichwertig mit der Annahme, daß der Nutzeffekt bei der Verdampfung der absoluten Temperatur proportional sei.

Literatur.

Herleitung der Sättigungszustände.

J. C. Maxwell, Nature **11**, 35 (1875).
R. Clausius, Wied. Ann. **9**, 337 (1880); **14**, 279, 692 (1881).
M. Planck, Wied. Ann. **13**, 535 (1881) (Gleichung von Clausius).
A. G. Stoletow, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **14**, 167 (1882).
A. Nadeshdin, Rep. d. Physik **23**, 617, 685, 759 (1887).
E. Riecke, Wied. Ann. **53**, 379 (1894); **54**, 739 (1895).
H. Hilton, Phil. Mag. (6) **1**, 579; **2**, 803 (1901).
H. Kamerlingh-Onnes, Comm. Leiden 1900, Nr. 66; Arch. Néerl. (2) **5**, 665 (1900).

Prüfung der van der Waalsschen Gleichung im Kondensationsgebiete.

C. M. Guldberg, Christiania Vidensk. Selsk. Forhandl. 1882 (Beibl. **7**, 350, 1883).

---

[1]) J. D. van der Waals, Kontinuität I, S. 159. — C. Dieterici, Drudes Ann. **15**, 860 (1904).

G. P. Grimaldi, Atti dell' Acc. Gioenia di Sc. Nat. di Catania (3) **18**, 1 (1885); Gazz. chim. ital. **16**, 63 (1886) (Beibl. **10**, 473, 560, 1886).

K. Fuchs, Exners Rep. **24**, 141 (1888); **26**, 345 (1890).

R. v. Hirsch, Wied. Ann. **69**, 456 (1899).

M. Reinganum, Dissertation, S. 78 ff. Göttingen 1899.

O. Tumlirz, Wien. Ber. **109**, 837 (1900).

G. Jäger, Wien. Ber. **111**, 697 (1902).

A. J. Batschinski, Zeitschr. f. physik. Chem. **41**, 741 (1902).

A. Schukarew, Zeitschr. f. physik. Chem. **44**, 548 (1903) (kritische Wärme).

G. Bakker, Zeitschr. f. physik. Chem. **47**, 231 (1904).

E. H. Hall, Boltzmann-Festschrift, S. 899. Leipzig 1904.

A. Brandt, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. (2) **35**, 417 (1903) (latente Wärme).

L. Friderich, Journ. de chim. phys. **4**, 123 (1906).

Kinetische Theorie des Verdampfungsgleichgewichtes.

H. Kamerlingh-Onnes, Kon. Ak. Amsterdam **21** (1881) (Arch. Néerl. **30**, 101, 1896).

J. Stefan, Wied. Ann. **29**, 555 (1886).

J. D. van der Waals, Kon. Ak. Amsterdam. Januar 1895.

G. Jäger, Wien. Ber. **99**, 679, 860, 1028 (1890/91); **101**, 920 (1892).

W. Voigt, Göttinger Nachr. 1896, S. 344; 1897, S. 19, 261.

S. R. Milner, Phil. Mag. (5) **43**, 291 (1897).

C. Dieterici, Wied. Ann. **66**, 826 (1898).

L. Boltzmann, Gastheorie II, S. 167 (1898).

A. Brandt, Drudes Ann. **10**, 783 (1903).

Neuntes Kapitel.

Fortsetzung.

D. Thermische Größen.

In diesem Kapitel besprechen wir eine Reihe von thermischen Größen, welche mit der Zustandsgleichung in nahem Zusammenhang stehen.

Formeln für die Energie.

Nennen wir die Energie, welche die als Einheit angenommene Menge der Substanz enthält, ε, so gilt unter anderen folgende thermodynamische Beziehung:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial v_T} = T\frac{\partial p}{\partial T_v} - p = T^2 \frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial T_v}$$

und daher:

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = T^2 \int_{v_1}^{v_2} \frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial T_v} dv,$$

wo die Indices 1 und 2 sich auf den Anfangs- und Endzustand beziehen.

Die Größe $\frac{\partial \varepsilon}{\partial v_T}$ stellt die Änderung der inneren Energie bei isothermer Volumänderung dar und $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ ist offenbar die ganze innere Ausdehnungswärme bei der Expansion von v_1 auf v_2. Für ideale Gase ist $p = \frac{RT}{v}$ und daher $T\frac{\partial p}{\partial T_v} - p = 0$ und die Ausdehnung eines Gases würde keine innere Arbeit bedingen. Daß dies bei den permanenten Gasen wirklich annäherungsweise erfüllt ist, wurde von Gay-Lussac und später unabhängig hiervon von Joule experimentell gezeigt. Um äußerer Arbeit vorzubeugen, ließen sie das in einem Gefäße komprimierte Gas in ein zweites entleertes Gefäß ausströmen und prüften die etwaige innere Arbeit, d. h. die absorbierte Wärme, mittels der Temperatur des Kalorimeters, in dem die Gefäße aufgestellt waren: in der Tat fand keine merkliche Abkühlung statt.

Für eine Substanz, welche der Zustandsgleichung genügt, findet man:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial v_T} = T\frac{\partial p}{\partial T_v} - p = \frac{a}{v^2}$$

und daraus durch Integration bei konstanter Temperatur:

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \int_{v_1}^{v_2} \frac{a}{v^2}\, dv = \frac{a}{v_1} - \frac{a}{v_2} \text{ [1]).}$$

Bei einer Ausdehnung ist v_2 größer als v_1 und daher nach der Gleichung ε_2 größer als ε_1: die innere Energie nimmt bei einer isothermen Ausdehnung zu, weil die innere Anziehung a dabei überwunden werden muß, und es muß daher Wärmeabsorption, bzw. Temperaturerniedrigung stattfinden. Genauere Versuche haben dies auch experimentell bestätigt. Es sei nebenbei bemerkt, daß die Größe $\frac{\partial \varepsilon}{\partial v_T}$ nur dann gleich dem inneren Druck $\frac{a}{v^2}$ gefunden wird, wenn a und b nicht von der Temperatur abhängen: das soll bei der Anwendung von modifizierten Zustandsgleichungen im Auge behalten werden.

Die innere Ausdehnungswärme kann nun entweder nach der obigen thermodynamischen Formel aus Isothermenbeobachtungen berechnet oder auch experimentell unmittelbar bestimmt werden. Eine Berechnung von $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ aus Beobachtungen von Amagat ist von D. Berthelot [2]) durchgeführt worden: wie nach der van der Waalsschen Theorie zu erwarten ist, ergibt sich fast durchwegs ein positiver Wert für diese Größe, falls v_2 größer ist als v_1; die Moleküle ziehen einander deshalb an. Berthelot hat jedoch eine Ausnahme von dieser Regel gefunden, nämlich bei hohen Temperaturen, wenn der Anfangsdruck bei der Expansion sehr hoch war; es scheint dann die Energie bei der Expansion abzunehmen, was auf Abstoßung zwischen den Teilchen bei extremer Kompression zu schließen zwingen würde, aber das Ergebnis bedarf wohl noch näherer Bestätigung und weiterer Untersuchung.

---

[1]) Daß die potentielle Energie der Moleküle, welche von den gegenseitigen Anziehungen bedingt ist, dem Volum umgekehrt proportional ist, kann auch ohne Zuhilfenahme der Thermodynamik oder der Zustandsgleichung molekulartheoretisch begründet werden; vgl. darüber im zwölften Kapitel.

[2]) D. Berthelot, J. de Phys. (4) 2, 186 (1903).

Versuche von Joule und Kelvin.

Die experimentelle Bestimmung der inneren Ausdehnungswärme gelang Kelvin und Joule in 1852 [1]). Die Methode war kurz folgende: Das Gas wurde in einem kontinuierlichen Strome unter konstantem Drucke durch einen dichten Pfropfen getrieben; dabei dehnt es sich aus, weil der Druck hinter dem Pfropfen auf einem konstanten niedrigen Wert erhalten wird, und es wird nun die Temperaturdifferenz vorn und hinten mit großer Genauigkeit gemessen. Nur bei Wasserstoff fanden sie eine Temperaturerhöhung, bei allen übrigen Gasen eine Erniedrigung der Temperatur. Diese Temperaturänderung ist nicht dem alleinigen Einflusse der inneren Arbeit zuzuschreiben: es wird nämlich, sowohl vor wie hinter dem Pfropfen, äußere Arbeit auf das Gas geleistet. Da bei dem Versuche kein Austausch von Wärme mit außen stattfindet, so muß die auf das Gas geleistete Arbeit gleich der Vermehrung der Energie sein, also

$$p_1 v_1 - p_2 v_2 = \varepsilon_2 - \varepsilon_1;$$

die Indices deuten die zwei Zustände des Gases an. Dieselben unterscheiden sich nun sowohl mit Hinsicht auf die Temperatur wie das Volum und die totale Energieänderung läßt sich in zwei Stücke spalten; man denke sich das Gas erstens aus dem Anfangszustande bei konstanter Temperatur T_1 auf das Endvolum v_2 ausgedehnt und dann zweitens bei konstantem Volum v_2 auf die Temperatur T_2 gekühlt. Nennt man die Energie im Zwischenzustande ε', so ist offenbar $\varepsilon_2 - \varepsilon' = c_v(T_2 - T_1)$, wo c_v die spezifische Wärme bei konstantem Volum bezeichnet, und man erhält die Beziehung:

$$c_v(T_1 - T_2) = \varepsilon' - \varepsilon_1 + p_2 v_2 - p_1 v_1.$$

Es ist nun nach oben die Energiedifferenz $\varepsilon' - \varepsilon_1$ immer positiv und für die meisten Gase ist auch die zweite Hälfte des zweiten Gliedes dem Vorzeichen der Abweichung dem Boyleschen Gesetz zufolge bei nicht zu hohem Anfangsdrucke positiv: es muß dann auch das erste Glied positiv sein, d. h. es findet Abkühlung statt.

---

[1]) J. P. Joule und Lord Kelvin, Phil. Mag. (4) **4**, 481 (1852). — Trans. R. S. L. **143**, 357 (1853); **144**, 321 (1854); **152**, 579 (1862).

Bei Wasserstoff ist die Energiedifferenz klein und die zweite Hälfte negativ und numerisch überwiegend: daraus erklärt sich die dort beobachtete geringe Erwärmung.

Wir können nun unmittelbar die van der Waalssche Gleichung [1]) anwenden; es ist nämlich, wie wir oben gesehen haben, die Energiedifferenz zwischen zwei isothermen Zuständen gleich der Differenz der Größen $\frac{a}{v}$; setzen wir dies in die obige Gleichung ein und substituieren zugleich p_1 und p_2 nach der Zustandsgleichung, so ergibt sich:

$$c_v(T_1 - T_2) = \frac{2a}{v_1} - \frac{2a}{v_2} + R T_1 \left(\frac{b}{v_2 - b} - \frac{b}{v_1 - b}\right)$$
$$= (v_2 - v_1)\left(\frac{2a}{v_1 v_2} - \frac{R T_1 b}{[v_1 - b][v_2 - b]}\right).$$

Für einen bestimmten Wert von v_2 gibt es einen Wert von v_1, bei welchem die Abkühlung ein Maximum ist, und umgekehrt. Durch Differentiation findet man unmittelbar z. B. für bestimmtes v_2:

$$-\frac{2a}{v_1^2} + R T_1 \frac{b}{(v_1 - b)^2} = 0,$$

oder

$$\left(\frac{v_1}{v_1 - b}\right)^2 = \frac{2a}{b} \frac{1}{R T_1}.$$

Diese Formel lehrt für jede Anfangstemperatur T_1 das günstigste Anfangsvolum v_1 kennen.

Für die Prüfung dieser Folgerung der Theorie gibt es kein experimentelles Material, da bei den Versuchen der Druck immer relativ klein blieb.

Die Abkühlung wird gleich Null sein, wenn

$$\frac{2a}{v_1 v_2} = \frac{R T_1 b}{(v_1 - b)(v_2 - b)};$$

diese Bedingung hängt naturgemäß sowohl vom Endvolum wie vom Anfangsvolum ab; nehmen wir jetzt an, daß die Expansion immer bis zum Atmosphärendruck hinabgeht, so ist v_2 groß im

---

[1]) J. D. van der Waals, Kont. I, 121 ff. [1899 (1873)]; Kon. Ak. v. Wet. Amsterdam 4, 1899—1900, p. 441.

Verhältnis zu b und es darf der Faktor $\frac{v_2}{v_2 - b}$ weggelassen werden; die Bedingung für eine Abkühlung gleich Null reduziert sich dann auf:

$$\frac{v_1}{v_1 - b} = \frac{2a}{RT_1 b}.$$

Ist das Volum größer als der hieraus hervorgehende Wert, so ist die Abkühlung positiv, bei kleinerem Anfangswert des Volums findet Erwärmung statt. Je höher die Temperatur, desto größer fällt dieses Übergangsvolum aus und es gibt eine Temperatur, bei der dasselbe unendlich groß wird, und bei noch höherer Temperatur kann also nur Erwärmung beobachtet werden, wie groß das Anfangsvolum auch genommen werden mag. Diese Temperatur findet man aus der Formel, indem v_1 gleich ∞ gesetzt wird, und es ergibt sich:

$$RT_1 = \frac{2a}{b},$$

oder, wenn wir wieder a und b durch Einführung der kritischen Temperatur eliminieren:

$$T_1 = \frac{27}{4} T_k.$$

Die fragliche Übergangstemperatur ist nur für Wasserstoff experimentell bestimmt worden: Olszewski[1]) hat gefunden, daß die bei gewöhnlicher Temperatur beobachtete Erwärmung von Wasserstoff in dem Experimente von Kelvin uud Joule bei ungefähr — 80° C oder 193° auf der absoluten Skala verschwindet und daß darunter normal Abkühlung stattfindet. Nehmen wir für die kritische Temperatur von Wasserstoff 31° abs. an, so finden wir für das Verhältnis der beiden Temperaturen 6,2, statt 6,75, wie nach der theoretischen Gleichung. Für Luft kann die fragliche Temperatur aus den Beobachtungen von Kelvin und Joule bei gewöhnlichen Temperaturen durch Extrapolation hergeleitet werden und man findet etwa 360° C, was unter Annahme von — 141° C für die kritische Temperatur das Verhältnis 4,8 liefert. Die Nichtübereinstimmung der beiden Zahlenwerte wird wohl Folge der großen Extrapolation bei Luft sein, sonst hätten wir zu schließen,

[1]) K. Olszewski, Drudes Ann. 7, 818 (1902).

daß Wasserstoff nicht mit Luft korrespondiert. Jedenfalls ist es bemerkenswert, daß die Zustandsgleichung wieder das Vorhandensein dieses merkwürdigen Punktes richtig voraussagt, nur fällt es wieder nicht genau an die richtige Stelle des Zustandsdiagramms.

Die Theorie der obigen Versuche kann auch in abweichender Gestalt vorgetragen werden. Es muß immer von der Gleichung

$$p_1 v_1 - p_2 v_2 = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$$

ausgegangen werden: nun kann man sich aber den Übergang zwischen den beiden Zuständen 1 und 2 zwecks Berechnung der Energiedifferenz anders wie oben in zwei Stufen geteilt denken: man führt das Gas zuerst bei konstanter Temperatur T_1 auf den Enddruck, statt auf das Endvolum, und kühlt dann bei konstantem Drucke, bis die Endtemperatur T_2 erreicht ist. Deuten wir den Zwischenzustand wieder mittels eines Accenten an, so hat man:

$$\varepsilon_2 - \varepsilon' = c_p (T_2 - T_1) - p_2 (v_2 - v')$$

und daher:

$$c_p (T_1 - T_2) = \varepsilon' - \varepsilon_1 + p_2 v' - p_1 v_1,$$

wo c_p die spezifische Wärme bei konstantem Drucke darstellt und ε' die Energie im Zwischenzustande. Um die Differenz $\varepsilon' - \varepsilon_1$ zu berechnen, braucht man jetzt die thermodynamische Formel:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial p_T} = - T \frac{\partial v}{\partial T_p} - p \frac{\partial v}{\partial p_T}.$$

welche man bei konstanter Temperatur zu integrieren hat; durch partielle Integration ergibt sich leicht:

$$\varepsilon' - \varepsilon_1 = - \int_{p_1}^{p_2} \left(T_1 \frac{\partial v}{\partial T_p} - v \right) dp + p_1 v_1 - p_2 v'$$

und daher für die Abkühlung im Versuch

$$c_p (T_1 - T_2) = - \int_{p_1}^{p_2} \left(T_1 \frac{\partial v}{\partial T_p} - v \right) dp = - T_1^2 \int_{p_1}^{p_2} \frac{\partial \frac{v}{T}}{\partial T_p} dp.$$

Das Integral führt bei der Anwendung der Zustandsgleichung nicht wie im ersteren Falle auf einen allgemein gültigen einfachen Ausdruck. Doch lassen sich aus der Formel für besondere Fälle die nämlichen Bedingungen wie früher herleiten. So muß z. B. nach der Gleichung die Abkühlung ein Maximum sein für

$$\frac{\partial \frac{v}{T}}{\partial T_p} = 0$$

und kombiniert man diese Bedingung mit der Zustandsgleichung, so kommt man auf die Gleichung:

$$2a(v-b)^2 - RTbv^2 = 0,$$

was mit dem früheren Resultat (S. 107) übereinstimmt.

Es ergab sich bei den Versuchen, daß die Temperaturdifferenz $T_1 - T_2$ vor und hinter dem Pfropfen der angewandten Druckdifferenz $p_1 - p_2$ proportional war: sie kann daher in der Form $f(T) \times (p_1 - p_2)$ geschrieben werden. Setzt man dieses in die obige Formel ein und differenziert nach p_1 bei konstanter Temperatur (c_p wird als konstant betrachtet), so ergibt sich:

$$c_p \frac{f(T)}{T^2} = \frac{\partial \frac{v}{T}}{\partial T_p}.$$

Wenn man in diese Gleichung den Wert des zweiten Gliedes nach der Zustandsgleichung einführt und dann Produkte und Potenzen von a und b vernachlässigt, so findet man für die Abkühlung die Beziehung [1]):

$$c_p f(T) = \frac{2a}{RT} - b,$$

also einen Ausdruck von der Gestalt $\frac{\alpha}{T} - \beta$, welche auch später unabhängig von der Zustandsgleichung von Rose Innes [2]) aufgestellt und mit den Versuchen im Einklang gefunden wurde. Doch ist diese Übereinstimmung mit der Zustandsgleichung nur scheinbar: setzt man nämlich die aus den Isothermen hervor-

---

[1]) J. D. van der Waals, Kont. I, 122. — E. F. J. Love, Phil. Mag. (5) **48**, 106 (1899).

[2]) J. Rose Innes, Phil. Mag. (5) **45**, 227 (1898).

gehenden Werte von a und b für Kohlensäure ein, so kommt für die Abkühlung ein numerisch unrichtiger Wert zum Vorschein: das deutet wieder auf eine Ungenauigkeit in der Zustandsgleichung hin.

Die nachher zu besprechende Zustandsgleichung von Clausius führt nach Love[1]) auf diesem Wege auf die Form $\frac{\alpha}{T^2} - \beta$, was mit den Versuchen noch besser übereinstimmt.

Man kann nun aber auch, wie Kelvin und Joule zeigten, den umgekehrten Weg verfolgen und aus den Beobachtungen eine Zustandsgleichung zu erhalten versuchen[2]). Die obige Gleichung läßt sich nämlich sofort integrieren, was auf folgende Gleichung führt:

$$\frac{v}{T} = K + c_p \int \frac{f(T)}{T^2}\, d\, T.$$

Die Integrationskonstante, welche augenscheinlich noch vom Druck abhängen kann, läßt sich bestimmen durch die Überlegung, daß für ein ideales Gas das Integral verschwinden muß, da dort kein Temperatureffekt auftreten könnte; für ein solches Gas ist jedoch nach dem idealen Gasgesetz $\frac{v}{T} = \frac{R}{p}$ und man hat also schließlich:

$$\frac{v}{T} = \frac{R}{p} + c_p \int \frac{f(T)}{T^2}\, d\, T.$$

Diese Gleichung ist nun offenbar eine Zustandsgleichung, welche ganz auf den Ergebnissen der Expansionsversuche basiert und unabhängig von jeder Molekulartheorie ist. Nach Kelvin und Joule war die Abkühlung näherungsweise dem Quadrate der Temperatur umgekehrt proportional: es wäre also $f(T) = \frac{c}{T^2}$ zu setzen und die Gleichung nimmt dann folgende Gestalt an:

$$p v = R\, T + \frac{k\, p}{T^2},$$

---

[1]) l. c.

[2]) Lord Kelvin und J. P. Joule, Trans. R. S. L. **152**, 579 (1862). — N. Schiller, Wied. Ann. **40**, 149 (1890).

was näherungsweise mit einer vorher von **Rankine** [1]) aufgestellten Gleichung

$$pv = RT + \frac{k}{vT}$$

übereinstimmt.

Es ist kaum zu erwarten, daß eine auf diese Weise erhaltene Gleichung außerhalb der Grenzen von Temperatur und Druck bei den Versuchen gültig bleiben sollte: damit also die Gleichung das Verhalten einer Substanz in einigem Umfange wiedergeben könnte, wäre eine Reihe sehr ausgedehnter und genauer Versuche erforderlich; die oben angenommene Proportionalität zwischen Abkühlung und Druckdifferenz hat sich schon als nicht genau richtig erwiesen [2]) und die Herleitung der Gleichung wird dadurch auch analytisch sehr erschwert. Für das allgemeine Problem ist daher eine einfachere und direktere Methode vorzuziehen; aber für die Kenntnis der Zustandsgleichung bei verdünnten Gasen und die Berechnung der Abweichungen der Gastemperatur von der absoluten Temperatur sind die Expansionsversuche von der größten Wichtigkeit.

Bei der Verwendung der Gleichung

$$c_p \frac{f(T)}{T^2} = \frac{\partial \frac{v}{T}}{\partial T_p}$$

ist große Vorsicht erforderlich: dieselbe könnte beispielsweise auf den irrigen Schluß führen, daß die Wärmetönung verschwinden wird für $\frac{\partial \frac{v}{T}}{\partial T} = 0$, woraus bei Anwendung der Zustandsgleichung die Relation $2a(v-b)^2 - RTbv^2 = 0$ hervorgeht; das widerstreitet aber dem früheren Ergebnis, daß diese Gleichung die Bedingung für eine maximale Abkühlung enthält (S. 107). Die Erklärung dieses Widerspruches ergibt sich sofort, wenn man überlegt, daß die empirisch gefundene und gewiß nicht bei allen Drucken richtige Proportionalität zwischen Abkühlung und Druckunterschied, woraus die obige Gleichung entstanden ist, mit der Zu-

---

[1]) W. J. M. Rankine, zitiert von Kelvin und Joule, Trans. R. S. L. **144**, 336 (1854).

[2]) E. Natanson, Wied. Ann. **31**, 502 (1887).

standsgleichung im Widerspruch steht: bei der Anwendung derselben ergab sich ja ein Maximum der Wärmetönung bei gewisser Verdichtung, was sich mit der proportionalen Beziehung nicht vereinigen läßt.

Man kann die Sache jedoch noch anders fassen: Als speziellen Fall können wir annehmen, daß der Enddruck p_2 um eine verschwindend kleine Größe von dem Anfangsdrucke p_1 abweicht, d. h. wir wollen den Grenzfall ins Auge fassen, wo der Druck bei der Expansion unendlich wenig abfällt. Es wird dann auch T_2 nur unendlich wenig von T_1 verschieden sein können und wir dürfen im obigen Ausdrucke für $T_1 - T_2$ (S. 109) das Integralzeichen weglassen und dp durch $p_2 - p_1$ ersetzen. Wir kommen dann auf die nämliche Gleichung wie oben, aber jetzt ohne Annahme einer genauen Proportionalität von Temperaturänderung und Druckdifferenz. Nun stimmt damit auch überein, was nach der ersteren Methode gewonnen wird: setzt man nämlich in der auf S. 107 erhaltenen allgemeinen Formel für die Abkühlung v_2 gleich v_1, so kommt der nämliche Ausdruck zum Vorschein. Auf eine weitere Erledigung aller mit den hier betrachteten Versuchen zusammenhängenden Probleme muß hier verzichtet werden.

Spezifische Wärme.

Wir betrachten jetzt die beiden spezifischen Wärmen c_v und c_p, bei konstantem Volum bzw. Druck. Für diese Größen gelten u. a. die folgenden thermodynamischen Gleichungen:

$$\frac{\partial c_v}{\partial v_T} = T \frac{\partial^2 p}{\partial T_v^2}, \qquad c_p - c_v = - T \left(\frac{\partial p}{\partial T_v}\right)^2 : \frac{\partial p}{\partial v_T}.$$

Für ein Idealgas, wo $pv = RT$ ist, erhält man daraus:

$$\frac{\partial c_v}{\partial v_T} = 0, \qquad c_p - c_v = R,$$

d. h. c_v ist unabhängig von der Dichtigkeit und nur Funktion der Temperatur, während c_p immer um eine konstante Größe R größer ist als c_v; diese Differenz stellt die äußere Arbeit dar, welche bei der Expansion geleistet wird: innere Arbeit findet sich bei einem idealen Gase nicht vor.

Betrachtet man das Problem vom Standpunkte der kinetischen Theorie, so findet man folgendes: die von der fortschreitenden Be-

wegung der Moleküle herrührende innere Energie ε eines Gases ist $\frac{1}{2} N m \bar{u}^2$, wo wieder N die Gesamtzahl der Moleküle, m ihre Masse und $\bar{u}$ ihre mittlere Geschwindigkeit darstellt; andererseits ist $\frac{1}{3} N m u^2 = R T$. Bei einer Erwärmung bei konstantem Volum ist die Vermehrung der inneren Energie gleich $\frac{1}{2} N m d(\bar{u}^2)$, während $R d T = \frac{1}{3} N m d(\bar{u}^2)$, so daß die Energievermehrung pro Grad, d. h. $c_v = \frac{d\varepsilon}{d T_v} = \frac{3}{2} R$ wird. Clausius hat diese sich ausschließlich auf die Vermehrung der Bewegungsenergie beziehende spezifische Wärme die „wahre spezifische Wärme" genannt. Kombiniert man das Ergebnis mit dem obigen für c_p, so hat man:

$$c_v = \frac{3}{2} R, \qquad c_p = \frac{5}{2} R, \qquad \frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3} = 1{,}67.$$

Diese Werte für die spezifischen Wärmen sind aber nur untere Grenzwerte: es ist nämlich stillschweigend angenommen worden, daß die fortschreitende Energie der Moleküle die einzig in Betracht kommende ist; man muß jedoch die Möglichkeit von Rotation der Moleküle und bei mehratomigen Stoffen von gegenseitiger Bewegung der Atome im Molekül annehmen, und die Energie dieser Bewegungen muß bei Erhöhung der Temperatur gleich wie die fortschreitende wachsen. Nach Maxwell und Boltzmann soll die jeder Bewegungsfreiheit entsprechende Energie im stationären Zustande gleich groß sein und also auch der Zuwachs derselben bei Temperaturerhöhung für alle Bewegungsfreiheiten den nämlichen Betrag haben. Oben wurden nur die drei Freiheitsgrade der dreidimensionalen Bewegungen in Betracht gezogen: daraus würde also folgen, daß in c_v jedem derselben ein Betrag $\frac{1}{2} R$ entspricht und dann müssen nach dem genannten Theorem bei einer Gesamtzahl a derselben die obigen Werte durch die folgenden ersetzt werden:

$$c_v = \frac{a}{2} R, \qquad c_p = \frac{a+2}{2} R, \qquad \frac{c_p}{c_v} = \frac{a+2}{a}.$$

Zwecks einer übersichtlichen Vergleichung dieser Formeln mit der Erfahrung gibt man gewöhnlich die Werte der spezifischen Wärmen in Molekulareinheiten an, d. h. man multipliziert die gewöhnlichen pro Masseneinheit berechneten Größen mit dem Molekulargewicht und erhält so die sogenannten Molekularwärmen. Es muß dann

auch die Größe R für alle Stoffe auf das Molekulargewicht bezogen werden und wir wissen (S. 12), daß dieselbe dann in Übereinstimmung mit dem Gesetze von Avogadro eine universelle Konstante darstellt. Drückt man R in Kalorien aus, d. h. nimmt man die Kalorie als Energieeinheit an, so wird $R = 1{,}985$ oder rund gleich 2. Auf das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen hat die Wahl der Einheit keinen Einfluß. Beschränken wir uns der Einfachheit halber auf letztere Größe, so ergibt sich dafür aus der obigen Formel für $a = 3$, wie wir oben gesehen haben, der Wert 1,67, für $a = 5$ der kleinere Wert 1,4, usw. Je komplizierter das Gasmolekül ist, um so größer werden c_p und c_v, und ein um so kleinerer Wert des Verhältnisses c_p/c_v darf erwartet werden. Dabei muß noch der Einfluß der zwischen den Atomen im Molekül wirkenden, dieselben zusammenhaltenden Kräfte in Betracht gezogen werden; wird nämlich bei Erwärmung die Atombewegung intensiver, so werden die Atome im Mittel sich weiter voneinander bewegen und die potentielle Energie der Atome wird wachsen. In dem speziellen Falle, wo die genannten Kräfte den Ausweichungen der Atome proportional wären, würde der Anwachs der potentiellen Energie nach der Theorie der Pendelbewegungen genau gleich sein der Vermehrung der kinetischen Energie und demnach als ein additioneller Freiheitsgrad in Rechnung zu bringen sein; sonst wäre dieser Betrag unsicher, wiewohl immer positiv.

In Anbetracht des wahrscheinlich komplizierten Baues der Atome und Moleküle dürfte man immer, sogar bei den Gasen einfacher chemischer Konstruktion, ziemlich hohe Werte von c_v und c_p und kleine Werte des Verhältnisses der spezifischen Wärmen voraussehen, aber diese Erwartung findet sich nicht bestätigt. Für die einatomigen Stoffe, wie Quecksilber, Helium, Argon usw. ist das Verhältnis nur wenig kleiner als 1,67 und hat es also den Schein, als ob es nur drei Freiheitsgrade gäbe und die innere Energie entgegen der Theorie bei Temperaturerhöhung keine Erhöhung erfahre. Die Zahl 1,4, welche nach den Beobachtungen für Wasserstoff, Sauerstoff und einige andere zweiatomige Gase gilt, läßt die Annahme von nur fünf Freiheitsgraden zu; man kann sich also z. B. vorstellen, daß die zwei Atome starr miteinander verbunden sind: dadurch wird einer der sechs für zwei Atome sonst anzunehmenden Freiheitsgrade hinfällig; Rotation

oder andere innere Bewegung der Atome können wieder nicht zugelassen werden. Nimmt man die Möglichkeit einer relativen Bewegung der beiden Atome im Molekül und eine entsprechende Anziehung zwischen denselben an, so werden dadurch nach dem Obigen zwei Freiheitsgrade in Anspruch genommen und muß man daher ganz von möglichen Rotationen des Moleküls absehen, damit man für die spezifischen Wärmen das richtige Ergebnis erhalten kann. Ähnliche Hypothesen über die molekulare Beschaffenheit können auch in anderen Fällen leicht aufgestellt werden, aber es fehlt denselben fast jede anderweitige Bestätigung und die erforderlichen Vernachlässigungen von gewissen Bewegungsfreiheiten lassen sich auch noch nicht in genügender Weise begründen [1]. Nur die Regel, daß die spezifischen Wärmen steigen und ihr Verhältnis abfällt, je verwickelter das chemische Molekül ist, findet sich im großen und ganzen bestätigt. Es möge also genügen, hier auf diese Schwierigkeit, welche der kinetischen Theorie der Gase bekanntlich anhaftet, hingewiesen zu haben.

Es sei noch auf eine weitere Konsequenz der Theorie hingewiesen. Während nach der obigen thermodynamischen Formel c_v für Gase von der Dichte nicht abhängig sein kann, ergibt sich aus der kinetischen Theorie, daß diese Größe auch von der Temperatur unabhängig sein wird. Das bestätigt sich auch durch das Experiment: wenigstens sind die beobachteten Änderungen der spezifischen Wärmen mit der Temperatur ganz geringfügig. Es ist daher die spezifische Wärme bei konstantem Volum innerhalb eines weiten Gebietes eine sowohl von der Temperatur wie von der Dichte unabhängige Größe.

Wir müssen nun fragen, was aus den obigen Gesetzen in dichteren Zuständen wird; die obigen Beweisführungen gelten nur in dem Gebiete, in welchem die Stoffe nicht zu weit von dem idealen Zustande abweichen; unmittelbar können wir einsehen, daß die Größe c_p in anderen Zuständen eine stark veränderliche sein muß und daß wir nach einfachen Gesetzen bei dieser Größe nicht zu fragen brauchen. Betrachten wir dazu die kritische Region: dort sind, wie wir gesehen haben, die Isothermen wenig steil und demzufolge wird eine große Wärmemenge erforderlich sein, um

[1]) H. Staigmüller, Wied. Ann. **65**, 655 (1898). L. Boltzmann, Gastheorie **2**, 127 ff. (1898).

dort bei konstantem Drucke Temperaturerhöhung zu bewirken; im kritischen Punkte selbst wird c_p sogar unendlich groß, wie auch aus der obigen Formel für $c_p - c_v$ ersichtlich ist, da im kritischen Punkte der Differentialquotient $\frac{\partial p}{\partial v_T}$ gleich Null ist und c_v immer endliche Werte beibehält. In dem kritischen Gebiete wird daher auch das Verhältnis der beiden Größen stark steigen müssen. Das nämliche gilt für die Punkte P und Q in der Fig. 4 (S. 25).

Prüfung der Zustandsgleichung.

Witkowski[1]) und Amagat[2]) bestimmten den Verlauf der spezifischen Wärmen, sowie deren Differenz und Verhältnis, mit Hilfe ihrer Isothermenbeobachtungen nach den im Anfang angeführten thermodynamischen Beziehungen. Andererseits kann man die Zustandsgleichung anwenden und in jene Beziehungen einführen; für $c_p - c_v$ findet man dann z. B:

$$\frac{c_p - c_v}{R} = \frac{1}{1 - \frac{2a(v-b)^2}{RT \quad v^3}}.$$

Van der Waals[3]) hat diese Beziehung mit den Ergebnissen von Amagat verglichen und in der Hauptsache übereinstimmend gefunden. Doch treten auch bei den spezifischen Wärmen die Ungenauigkeiten der Gleichung zutage. Um dies zu zeigen, können wir uns auf die Betrachtung der spezifischen Wärme bei konstantem Volum c_v beschränken.

Die zu prüfende Gleichung ist $\frac{\partial c_v}{\partial v_T} = T\frac{\partial^2 p}{\partial T_v^2}$; aus der Zustandsgleichung ergibt sich wie früher $\frac{\partial p}{\partial T_v} = \frac{R}{v-b}$ und daher

---

[1]) A. W. Witkowski, Bull. Ac. d. Sc. Krakau, Mai 1891, p. 181; 1895; Phil. Mag. (5) **42**, 1 (1896).

[2]) E.-H. Amagat, Compt. rend. **121**, 863 (1895); **122**, 120 (1896); Journ. de Phys (3) **5**, 114 (1896). Vgl. auch M. Margules, Wien. Ber. **97**, 1385 (1888) (für Berechnungen über Kohlendioxyd) und S. Lussana, Nuovo Cim. (3) **36**, 5, 70, 130 (1894); (4) **2**, 327 (1895); **6**, 81 (1897); **7**, 61, 365 (1898); **9**, 327 (1904); **10**, 192 (1905).

[3]) J. D. van der Waals, Kontinuität I, p. 131 (1899).

$\frac{\partial^2 p}{\partial T_v^2} = 0$: es bleibt also das Gesetz, nach welchem c_v nicht von der Dichtigkeit abhängt, auch dann noch gelten und es gilt dies sogar im allgemeineren Falle, wo p eine lineare Funktion der Temperatur ist[1]). Es würde daraus hervorgehen, daß z. B. eine Flüssigkeit und ihr Dampf bei der nämlichen Temperatur eine gleiche spezifische Wärme c_v besitzen sollten; die Beobachtungen liefern im allgemeinen nicht c_v, sondern c_p: bei Dämpfen findet man daraus c_v ziemlich genau durch Subtraktion von R, und bei Flüssigkeiten hat man die obige Formel für die Differenz der beiden Größen zu verwenden und darin die aus Beobachtungen bekannten Werte der beiden Differentialquotienten zu substituieren. Die Differenz fällt dort gewöhnlich relativ klein aus: dieselbe ist nämlich von der Volumänderung bei der Erwärmung unter konstantem Drucke und der äußeren und inneren Arbeit, welche dabei geleistet werden, bedingt, und diese Volumänderung ist bei Flüssigkeiten nur gering. Es hat sich nun ergeben, daß das obige theoretische Gesetz nicht bestätigt wird: die spezifische Wärme der Flüssigkeiten ist immer größer als diejenige der zugehörigen Dämpfe.

Reinganum[2]) teilt die folgenden Zahlen mit:

	c_v (Flüssigkeit)	c_v (Dampf)
Äther	0,358	0,346
Schwefelkohlenstoff . . .	0,160	0,131 (Regnault)
		0,105 (Wiedemann)
Chloroform	0,156	0,140 (Regnault)
		0,115 (Wiedemann)

Diese Ergebnisse stimmen auch mit dem früher (S. 77) gefundenen, relativ dem Verlauf der Größen $\frac{\partial p}{\partial T_v}$ und $\frac{\partial^2 p}{\partial T_v^2}$ bei den untersuchten Substanzen überein: es wurde dort mitgeteilt, daß $\frac{\partial^2 p}{\partial T_v^2}$ fast überall negativ ist, und nach der oben angeführten

[1]) Vgl. G. F. Fitzgerald, Proc. R. S. L. 42, 50 (1887).
[2]) M. Reinganum, Dissertation, S. 76. Göttingen 1899.

thermodynamischen Formel bedeutet das einen kleineren Wert von c_v in verdünnten Zuständen. Bei Äther, wo $\frac{\partial p}{\partial T_v}$ fast konstant ist, ist der Unterschied in der Tabelle am kleinsten. Reinganum hat weiter gefunden, daß c_v ziemlich hoch ausfällt in der Nähe der kritischen Dichte: das hängt mit dem positiven Wert $\frac{\partial^2 p}{\partial T_v^2}$ in diesem Gebiet zusammen. Ganz ähnliches gilt nach Dieterici[1]) für Isopentan.

In diesem Ergebnis können wir wieder einen indirekten Beweis der jetzt schon oft erwähnten Tatsache erkennen, daß die Zustandsgleichung sogar für die sogenannten normalen Stoffe ein fundamental unvollständiges Bild der wirklichen Verhältnisse gibt.

Um diesen Widerspruch zwischen Theorie und Erfahrung zu heben, ist es offenbar notwendig, eine Veränderlichkeit der Konstanten a und b oder beider mit der Temperatur anzunehmen: dann würde nämlich die obige Gleichung für c_v nicht mehr eine Unabhängigkeit von dem Volumen liefern. Frühere Ausführungen haben uns schon auf diese Notwendigkeit geführt. Speziell eine Veränderlichkeit von b, dem Molekularvolum, läßt sich in verschiedener Weise leicht begreiflich machen, wenn man die einfache Annahme eines kugelförmigen, elastischen Moleküls fallen läßt: das Volum eines Moleküls, welches aus Atomen besteht, die mittels Kräften zusammenhängen und vibrieren, ist offenbar eine veränderliche Größe, welche von der Intensität der inneren Bewegungen abhängt, und der Abstand, auf den die Moleküle bei den Stößen sich einander nähern — und dadurch ist die Größe b bestimmt —, wird bei höheren Temperaturen, wo die molekularen Geschwindigkeiten größer sind, wahrscheinlich im Mittel kleiner sein als bei niederen Temperaturen. Weiter unten in Kap. XIV soll eine spätere Theorie von van der Waals erwähnt werden, in der ein Versuch gemacht wird, die von der Zusammengesetztheit der Moleküle bedingte Veränderlichkeit ihres Volums und den Einfluß davon auf die spezifische Wärme und die Zustandsgleichung näher zu bestimmen.

---

[1]) Dieterici, Drudes Ann. **12**, 183 (1903); vgl. M. Reinganum, Ann. d. Phys. **18**, 1008 (1905).

Andere Flüssigkeitstheorie.

Es wurde schon einmal erwähnt, daß man sich den flüssigen Zustand molekular anders als nach der van der Waalsschen Theorie denken könnte[1]: der hohen Dichtigkeit zufolge könnten die Flüssigkeitsmoleküle näherungsweise als um Gleichgewichtslagen hin und her schwingend angesehen werden, gerade wie man sich den festen Zustand[2] zu denken pflegt. Unter dieser Annahme läßt sich die spezifische Wärme folgendermaßen mit der nämlichen Größe in dem Gaszustande vergleichen. Es werde angenommen, daß die Vibrationsenergie dem oben erwähnten allgemeinen Gesetze gehorche, nach welchem die jedem Freiheitsgrade zukommende Energie gleich groß ist, und weiter, daß letztere auch in den dichtesten Zuständen noch $\frac{1}{2} R T$ beträgt. Nach der Bezeichnung von Clausius drückt man dies so aus: Die wahre spezifische Wärme ist durchaus konstant; wird dann weiter angenommen, daß für die Schwingungen um die Gleichgewichtslagen das einfache Pendelgesetz gilt, so wird die potentielle Energie, wie auch schon erwähnt wurde, pro Vibrationsfreiheit einen ebenso großen Wert zur spezifischen Wärme beitragen; im fraglichen Falle, wo die Schwingungen nach allen Richtungen im Raume stattfinden können, ergibt sich also für c_v der Wert $6 \times \frac{1}{2} R = 3 R$, also z. B. für die einatomigen Substanzen ein zweimal so großer Wert als im Gaszustande, wo in diesem Falle $c_v = 1{,}5 R$ ist. Beziehen wir die spezifische Wärme auf das Grammolekülgewicht, so ist $R = 2$. Die sogenannte Molekularwärme sollte also nach der obigen Theorie für alle Stoffe im festen Zustande und möglicherweise auch im flüssigen Zustande den gleichen Wert von ungefähr 6 aufweisen. Nach dem bekannten Gesetze von Dulong und Petit ist dieses Gesetz tatsächlich bei festen Elementen näherungsweise gültig, falls man die spezifische Wärme nicht mit dem Molekulargewicht im Gaszustande, sondern mit dem Atomgewicht multipliziert. Bei der Prüfung des Gesetzes

---

[1]) G. Mie, Drudes Ann. **11**, 657 (1903).

[2]) L. Boltzmann, Gastheorie II, S. 126. Leipzig 1898; F. Richarz, Wied. Ann. **48**, 708 (1893); H. Staigmüller, ebenda **65**, 670 (1898).

sollte eigentlich statt c_p, wie immer geschieht, die Größe c_v verwendet werden, aber der Unterschied dieser beiden Größen ist bei festen Stoffen wohl so gering, daß derselbe auf die relativen Werte der Atomwärmen keinen Einfluß ausüben kann. Aus der Gültigkeit des Gesetzes folgt nun, daß in diesen Stoffen die Atome als die unabhängig vibrierenden Teilchen anzusehen sind, d. h. also wahrscheinlich: die Moleküle werden von den einzelnen Atomen gebildet, eine Folgerung, welche in manchen Fällen anderweitige Bestätigung erhalten hat.

Die abweichenden zu kleinen Atomwärmen bei Kohlenstoff und einigen anderen Elementen lassen sich vielleicht als die Folge einer Beschränkung der Bewegungsfreiheit deuten. Bei zusammengesetzten Stoffen, Nicht-Elementen, sind die Verhältnisse verwickelter: für dieselben gilt angenähert das Gesetz, daß die Molekularwärme als die Summe der Atomwärmen aufzufassen ist: dabei treten aber die Atome jedes mit seiner eigenen Wärme in die Summe ein, und es hat also die chemische Konstitution einen Einfluß, welcher nach der Theorie nicht bestehen würde, falls die Atome als unabhängige Teilchen zu betrachten wären. Hierauf gehen wir jedoch nicht weiter ein.

Für flüssige Substanzen kann das Gesetz noch nicht mit genügender Genauigkeit geprüft werden, da die Daten für die Berechnung von c_v aus c_p, deren Unterschied hier größer ist als bei festen Stoffen, nicht vollständig vorliegen. Folgende Tabelle enthält die Atomwärmen c_v einiger flüssiger Elemente, großenteils einer Arbeit von Happel [1]) entnommen; die festen Atomwärmen sind hinzugefügt worden. Der geringe Unterschied zwischen den beiden Reihen ist bemerkenswert.

	flüssig	fest		flüssig	fest
Hg	5,8	6,27	Br	6,7	6,74
Sn	6,0	6,67	S	5,9	6,49
Bi	6,0	6,40	P	5,1	5,4
Pb	6,6	6,47	Ag	6,5	6,0

Es gilt also das Gesetz auch für flüssige Stoffe mit einer gewissen Annäherung. Wahrscheinlich beweist das jedoch noch

[1]) H. Happel, Drudes Ann. 13, 340 (361) (1904).

nicht, daß die obige Auffassung des flüssigen Zustandes richtig sein muß, und daß wir daher die van der Waalssche Auffassung, nach der das flüssige Molekül sowohl mit Hinsicht auf die Konstitution wie auf die molekularen Bewegungen mit dem Molekül des Dampfes identisch ist, aufgeben müssen: wenn man nur die ursprüngliche Fassung eines starren unveränderlichen Moleküls fallen läßt, ist es begreiflich, daß diese rohe Übereinstimmung der Atomwärmen bestehen kann. In den Flüssigkeiten, in denen die Moleküle dicht zusammengedrängt sind und ihre Teile also fortwährend miteinander in Wechselbeziehung stehen müssen, wird notwendigerweise einerseits die Bewegung einer solchen ähneln, wo jedes Teilchen näherungsweise an einen festen Platz gebunden ist, und andererseits das Atom viel stärker als in dem Dampfzustande individuell den Zustand beherrscht. Man könnte z. B. eine sehr lebhafte Auswechselung von Atomen zwischen den Molekülen als sehr wahrscheinlich ansehen, und es muß sich dann der Zustand einem solchen nähern, wo die Atome eine unabhängige Existenz führen. Auf die Verhältnisse bei flüssigen Verbindungen gehen wir nicht ein.

Es sei schließlich nochmals betont, daß bei der Prüfung unserer Theorien wohl gewöhnlich die spezifische Wärme bei konstantem Volumen c_v zu verwenden ist, da diese Größe immer endliche Werte aufweist und, wie die obigen Theorien zeigen, weniger komplizierten Gesetzen folgen muß.

Korrespondenz in den thermischen Größen.

Auch auf einen weiteren wichtigen Umstand sei hier hingewiesen, nämlich auf den essentiellen Einfluß, den die innere Konstitution des Moleküls auf den Wert der spezifischen Wärme und dann auch auf andere thermische Größen ausübt. Das Gesetz der korrespondierenden Zustände beweist, daß diejenigen Eigenschaften der Substanzen, welche man die elastischen nennen kann, gewissermaßen von der molekularen Konstitution unabhängig sind; in dieser Hinsicht findet sich daher ein schroffer Gegensatz zwischen den beiden Gruppen von Eigenschaften vor, und man kann dann auch für die thermischen Größen keine allgemeine Gültigkeit des nämlichen Gesetzes erwarten: nur wo die Moleküle ähnlich gebildet sind und also wenigstens eine gleiche Zahl von

Atomen enthalten, so daß z. B. ein gleiches Verhältnis zwischen c_p und c_v besteht, könnte noch eine gewisse Korrespondenz von thermischen Eigenschaften zu erwarten sein [1]).

Latente Verdampfungswärme.

Diese Größe steht mit den oben betrachteten Größen in einem gewissen Zusammenhange, und die sich auf dieselben beziehenden Gleichungen sind im vorigen schon teilweise benutzt worden; wir wollen sie hier noch einmal zusammenstellen. Die latente Wärme läßt sich in zwei Teile spalten, die äußere Arbeit, welche während der von der Verdampfung bedingten Ausdehnung geleistet wird, und die Energievergrößerung, welche dieser Ausdehnung entspricht. Zur Berechnung dieser letzteren Größe darf nach dem Energieprinzip der Übergang zwischen den beiden in Betracht kommenden Zuständen, Flüssigkeit und Dampf, in beliebiger Weise vorgenommen werden, und wählt man dafür die isothermische Verdampfung der theoretischen Isotherme entlang (Fig. 4, S. 25, Kurve $FQPD$), so ist offenbar die fragliche Energieänderung einfach gleich der früher im homogenen Gebiete betrachteten „inneren Ausdehnungswärme“. Diese innere latente Wärme $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ ist also gleich $\int\limits_{v_1}^{v_2}\left(T\frac{\partial p}{\partial T_v} - p\right)dv$, wo v_1 und v_2 wieder die spezifischen Volumina von Flüssigkeit und Dampf angeben. Die äußere Arbeit ist gleich $p(v_2 - v_1)$ und die ganze latente Wärme also gleich:

$$L = p(v_2 - v_1) + \int\limits_{v_1}^{v_2}\left(T\frac{\partial p}{\partial T_v} - p\right)dv$$

$$= p(v_2 - v_1) + T^2\int\limits_{v_1}^{v_2}\frac{\partial\frac{p}{T}}{\partial T_v}dv.$$

Eine andere einfache Gleichung entsteht, wenn man in diese Gleichung das Maxwellsche Gesetz einführt, nach dem

[1]) H. Kamerlingh Onnes, Communications, Leiden 1896, No. 23.

$$p(v_2 - v_1) = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv$$

ist; es wird dann

$$L = T \int_{v_1}^{v_2} \frac{\partial p}{\partial T_v}\,dv.$$

Führen wir jetzt in diese Gleichungen wieder die Beziehung zwischen p, v und T, welche nach der Zustandsgleichung bestehen würde, ein, so finden wir einerseits

$$L = p(v_2 - v_1) + \frac{a}{v_1} - \frac{a}{v_2} = (v_2 - v_1)\left(p + \frac{a}{v_1 v_2}\right),$$

andererseits

$$L = RT \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v - b} = RT \log \frac{v_2 - b}{v_1 - b}.$$

Für die „innere“ Verdampfungswärme ergibt sich[1]), nach Abzug der äußeren Arbeit:

$$L' = \frac{a}{v_1} - \frac{a}{v_2} = RT \log \frac{v_2 - b}{v_1 - b} - p(v_2 - v_1).$$

Theorie von Stefan.

Diese letztere Größe hat man bisweilen in anderer Weise zu berechnen versucht[2]): die Verdampfung kann man als den Durchgang der Flüssigkeitsteilchen durch die Grenzschicht zwischen Flüssigkeit und Dampf auffassen, und die innere Verdampfungswärme sollte dann derjenigen Arbeit gleich sein, welche bei diesem Vorgange gegen die herrschenden Kräfte geleistet wird. Diese Arbeit kann nun mittels des ganzen inneren Druckes, d. h. der Summe von äußerem Druck und Molekulardruck, ausgedrückt werden. Dieser Gesamtdruck, den wir D nennen wollen, ist im

---

[1]) W. Nernst, Theor. Chem., S. 236 (1900) (1893). — K. Fuchs, Exners Rep. **24**, 141 (1888); **26**, 345 (1890).

[2]) J. Stefan, Wied. Ann. **29**, 555 (1886). — G. Jäger, u. a. Wien. Ber. **99**, 1028 (1890). — S. R. Milner, Phil. Mag. (5) **43**, 291 (1897). — C. Dieterici, Wied. Ann. **66**, 826 (1898).

Innern sowohl der Flüssigkeit, wie des Dampfes konstant, aber in der Grenzschicht ändert er sich kontinuierlich zwischen dem hohen Werte in der Flüssigkeit und dem niedrigen Werte im Dampfe; für diesen Übergang gilt nach der Hydrostatik die Beziehung

$$v\,dD = S\,ds,$$

wo v das Volum der Masseneinheit, S die auf dieselbe wirkende Kraft und ds eine kleine Strecke in der Richtung derselben darstellt. Die ganze fragliche Arbeit, welche von der Kraft S bei der Verdampfung geleistet wird, wäre nun gleich $\int_1^2 S\,ds = \int_1^2 v\,dD$, und dies sollte also die negative innere Verdampfungswärme darstellen. Um das Ergebnis dieser Betrachtungsweise zu prüfen, wenden wir den Wert von D nach der Gleichung von van der Waals an, d. h.

$$D = p + \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v-b}$$

und finden dann leicht:

$$-\int_1^2 v\,dD = RT \log\frac{D_1}{D_2} + b(D_1 - D_2)$$

$$= RT \log\frac{D_1}{D_2} + D_1 v_1 - D_2 v_2$$

$$= RT \log\frac{v_2 - b}{v_1 - b} + p(v_1 - v_2) + \frac{a}{v_1} - \frac{a}{v_2}.$$

Vergleichen wir diesen Ausdruck mit dem obigen Werte von L', so sehen wir, daß derselbe nicht die Verdampfungswärme selbst darstellt, sondern den doppelten Wert besitzt; man kann die Integration auch folgenderweise ausführen:

$$-\int_1^2 v\,dD = -\int_1^2 v\,dp + \int_1^2 \frac{2a}{v^2}\,dv = 2\left(\frac{a}{v_1} - \frac{a}{v_2}\right) = 2L'.$$

Stefan erhält einen richtigen Ausdruck, indem er durch den Faktor 2 dividiert, ohne daß er dieses Verfahren rechtfertigt[1]):

---

[1]) A. Brandt, Drudes Ann. 10, 783 (1903).

Milner dagegen läßt den Faktor aus, nimmt also die obige Beweisführung als richtig an und verwirft das frühere, ohne Zweifel genaue Resultat.

Dieser Widerspruch zeigt uns das Unzureichende obiger Betrachtung: auf ein weiteres Eingehen auf das Problem müssen wir hier verzichten, da das eine ausführliche Betrachtung der Theorien über die Konstitution der Grenzschicht, d. h. der Kapillaritätstheorie, erfordern würde (Literaturtabelle auf S. 103).

Prüfung der Formeln.

Oben auf S. 105 haben wir schon bemerkt, daß die innere Ausdehnungswärme, von welcher die innere Verdampfungswärme einen speziellen Fall bildet, auch nach der molekularen Theorie die obige Gestalt $a\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right)$ haben muß [1]: darauf kommen wir im zwölften Kapitel noch zu sprechen. Auch sei noch bemerkt, daß die Formeln für L und L' sich erheblich vereinfachen für niedere Temperatur, wo v_2 im Verhältnis zu v_1 sehr groß ist und für den Dampf näherungsweise die einfachen Gasgesetze gelten: es wird da nämlich

$$L' = \frac{a}{v_1} \quad \text{und} \quad L = \frac{a}{v_1} + RT.$$

In diese Formeln kann man noch die kritischen Größen T_k und p_k statt a einführen, und es kommt dann z. B. für L, wenn man noch mit dem Molekulargewicht multipliziert:

$$ML = rT + \frac{27}{64} \frac{r^2 T_k^2}{p_k v_1 M}.$$

Diese Formel gibt für L zu kleine Werte [2].

Wir können die Prüfung der Formeln noch in anderer Weise vornehmen, indem wir die bekannte Clapeyronsche thermodynamische Beziehung

$$L = (v_2 - v_1)\, T \frac{dp}{dT}$$

---

[1]) G. Bakker, Dissertation, Amsterdam 1888; Beibl. **13**, 371 (1889).

[2]) J. Traube, Ann. d. Phys. **8**, 298 (1902).

in Betracht ziehen, welche den Zusammenhang zwischen der latenten Wärme und der Größe $\frac{dp}{dT}$ zum Ausdruck bringt: letztere Größe stellt die Änderung des Dampfdruckes mit der Temperatur dar.

Die Vergleichung der Beobachtungen mit der Zustandsgleichung läßt sich nun z. B. so durchführen, daß die Größen a und b mit Hilfe der obigen Gleichungen berechnet und dann entweder einfach auf Konstanz geprüft oder mit den nach früheren Methoden gefundenen Werten dieser Konstanten verglichen werden. Wo L nicht unmittelbar experimentell gemessen ist, läßt es sich oft nach der letzten Gleichung berechnen. Bei der Berechnung von a kann man einfach die sich durch Elimination von L ergebende Beziehung

$$a = v_1 v_2 \left(T \frac{dp}{dT} - p \right)$$

benutzen.

Wie nach unseren bisherigen Erfahrungen mit der Zustandsgleichung schon zu erwarten ist, kommen keine konstante a und b zum Vorschein, sondern Größen, welche sich mit der Temperatur ziemlich stark ändern. In der Tabelle geben wir als Beispiel die von Reinganum[1]) aus den Beobachtungen von S. Young für Isopentan berechnete Reihe von Werten für die Konstante a: Einheit des Druckes ist hier 1 mm Quecksilber und Einheit des Volums 1 cmm pro Gramm.

T	$a \times 10^{-3}$	T	$a \times 10^{-3}$
460,8 kr	—	413	3270
459	2732	353	3574
458	2852	293	3834
443	3109		

Diese Zahlen sind von der nämlichen Größenordnung wie die, welche sich aus Rechnungen über die Isothermen ergeben (vgl. S. 77).

[1]) M. Reinganum, Dissertation, S. 81. Göttingen 1899.

Hall[1]) hat das nach dieser Methode gewonnene a mit dem a, welches sich aus Ausdehnbarkeit und Zusammendrückbarkeit berechnen läßt (S. 74), verglichen: bei Äther ergaben sich nach den beiden Methoden Konstanten von übereinstimmender Größe, nicht aber bei Alkohol, aber dieser Stoff sollte auch als ein anormaler von dieser Untersuchung ausgeschlossen werden.

Verallgemeinerung der Gleichung.

Wir müssen also wieder auf die Notwendigkeit einer Verallgemeinerung der Zustandsgleichung schließen: wir könnten z. B. versuchen, dieselbe durch die Annahme eines mit der Temperatur veränderlichen a zu verbessern; b bleibe von der Temperatur unabhängig, darf aber als eine Volumfunktion angesehen werden. Für die Größe $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ ergibt sich dann ohne Schwierigkeit:

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \left(a - T\frac{da}{dT}\right)\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right),$$

und anstatt der Gleichung für a folgende kompliziertere Beziehung:

$$a - T\frac{da}{dT} = v_1 v_2\left(T\frac{dp}{dT} - p\right),$$

und daraus durch Integration:

$$\frac{a_{T_1}}{T_1} - \frac{a_{T_2}}{T_2} = \int\limits_{T_1}^{T_2} \frac{v_1 v_2}{T^2}\left(T\frac{dp}{dT} - p\right) dT.$$

Soviel der Verfasser weiß, sind noch keine Rechnungen nach diesem Schema durchgeführt worden: vielleicht ergäbe sich in dieser Weise eine nicht zu komplizierte Beziehung zwischen a und T.

Zuvor sollte jedoch womöglich ein Beweis erbracht werden, daß das Attraktionsglied tatsächlich die von van der Waals angenommene Gestalt $\frac{a}{v^2}$ besitzt. Folgende Methode könnte dazu nach van der Waals[2]) angewandt werden.

---

[1]) E. H. Hall, Boltzmanns Zeitschrift, S. 899. Leipzig 1904. Vgl. G. Jäger, Wien. Ber. 111, 697 (1902), der Übereinstimmung findet bei Quecksilber, nicht bei Äther.

[2]) J. D. van der Waals, Arch. Néerl. (2) 5, 467 (1900).

Aus der Gleichsetzung der beiden obigen Ausdrücke für L ergibt sich sofort:

$$\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{v_2 - v_1} = T\frac{dp}{dT} - p.$$

Weiter kann man schreiben:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\partial p}{\partial T_{v_1}} + \frac{\partial p}{\partial v_{1T}}\frac{dv_1}{dT} \quad \text{oder} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\partial p}{\partial T_{v_2}} + \frac{\partial p}{\partial v_{2T}}\frac{dv_2}{dT},$$

je nachdem man das Flüssigkeitsvolum oder das Dampfvolum als Veränderliche einführt. Substituiert man diese Ausdrücke und bedenkt, daß nach einer schon oft angewandten Beziehung

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial v_T} = T\frac{\partial p}{\partial T_v} - p,$$

so ergibt sich entweder

$$T\frac{\partial p}{\partial v_{1T}}\frac{dv_1}{dT} = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1 - (v_2 - v_1)\dfrac{\partial \varepsilon}{\partial v_1}}{v_2 - v_1}$$

oder

$$T\frac{\partial p}{\partial v_{2T}}\frac{dv_2}{dT} = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1 - (v_2 - v_1)\dfrac{\partial \varepsilon}{\partial v_2}}{v_2 - v_1}.$$

Setzt man jetzt nach der Zustandsgleichung

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} = \frac{1}{v^2}\left(a - T\frac{da}{dT}\right) \quad \text{und} \quad \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \left(a - T\frac{da}{dT}\right)\left(\frac{a}{v_1} - \frac{a}{v_2}\right),$$

so erhält man die einfache Beziehung

$$-v_1\frac{\partial p}{\partial v_{1T}}dv_1 = v_2\frac{\partial p}{\partial v_{2T}}dv_2.$$

Hierin bedeuten die Differenziale dv_1 und dv_2 die zugehörigen Änderungen der Volume von Flüssigkeit und gesättigtem Dampf, wenn die Temperatur sich ändert; der Ausdruck $-\frac{1}{v}\frac{\partial p}{\partial v_T}$ ist offenbar die isothermische Zusammendrückbarkeit: stellen wir dieselbe durch ein Symbol β dar, so nimmt die Gleichung folgende Gestalt an:

$$\frac{dv_1}{\beta_1} = -\frac{dv_2}{\beta_2}.$$

Diese Gleichung findet **van der Waals** wenigstens näherungsweise bestätigt: wählt man bei der Prüfung nur niedere Temperaturen, wo der Dampfdruck so niedrig ist, daß für den Dampf das Gasgesetz annähernd richtig ist, so ist β_2 bekanntlich einfach gleich $\frac{1}{p}$, und es kann dann β_1 nach der Formel mittels der exakten Beobachtungen von S. Young über die Dampf- und Flüssigkeitsvolumina berechnet werden. Für Äthyläther wird so folgende Tabelle erhalten:

T	berechnet	T	beobachtet
20,1°	0,000 197	20,1°	0,000 188
60	0,000 29	60	0,000 29
81,5	0,000 383	78,5	0,000 367
98,9	0,000 506	99	0,000 555
114,6	0,000 650	110	0,000 672

Die nicht unerheblichen Unterschiede zwischen berechneten und beobachteten Größen können wohl Beobachtungsfehlern und den nicht ganz genauen Rechnungen zuzuschreiben sein, aber vielleicht sind sie auch Zeichen, daß der innere Druck nicht genau durch einen Ausdruck von der Form $\frac{a}{v^2}$ darzustellen ist, oder daß es noch andere Ungenauigkeiten in der Gleichung gibt, wie zum Beispiel, daß b auch als eine Funktion der Temperatur anzunehmen wäre; wie schon einmal hervorgehoben wurde, ist eine Veränderlichkeit des scheinbaren Volums der Moleküle mit der Temperatur als sehr wahrscheinlich zu bezeichnen. Ließe sich jedoch durch weitere Prüfung das Gesetz genau bestätigen, so wäre für die Kenntnis der Gleichung viel gewonnen: die weiteren Untersuchungen könnten sich dann ausschließlich auf die Bestimmung des Zusammenhanges von a und T und auf die Verbesserung des Gliedes $v - b$ konzentrieren (Kap. XII, XIII).

Spezifische Wärme des gesättigten Dampfes.

Eine weitere thermische Größe, welche sich auf den Sättigungszustand bezieht und mittels der Zustandsgleichung berechnet werden kann, ist die sogenannte spezifische Wärme des

gesättigten Dampfes, d. h. die pro Masseneinheit und Grad Temperaturerhöhung erforderliche Wärmemenge für einen Dampf, welcher während der Erwärmung durch Volumverminderung gerade im Sättigungszustande erhalten wird. Diese Größe, welche u. a. für die Theorie der Dampfmaschinen von Wichtigkeit ist, wurde von Rankine[1]) und von Clausius[2]) ausführlich betrachtet und zwecks Prüfung der gewonnenen theoretischen Resultate von Hirn[3]) und Cazin[4]) dem Vorzeichen nach experimentell bestimmt. Später hat man die Untersuchung dieser Größe speziell in theoretischer Hinsicht mehrfach zu vervollständigen versucht. Um eine Übersicht über das Verhalten dieser Größe zu bekommen, können wir uns mit Vorteil der Zustandsgleichung bedienen: daß dieselbe uns hier ganz irreführen sollte, ist nach unserer Erfahrung in so manchen verwandten Problemen ganz unwahrscheinlich; nur sollen wir wieder keine quantitative Übereinstimmung der theoretischen Ergebnisse mit der Erfahrung erwarten.

Von den thermodynamischen Beziehungen, in welche die gesuchte Größe h eingeht, wollen wir nicht diejenige anwenden, welche die latente Wärme enthält und die gewöhnlich für die Berechnung von h verwendet wird,

$$h = c_1 + \frac{dL}{dT} - \frac{L}{T}$$

(c_1 gleich spezifische Wärme der Flüssigkeit), sondern wir wählen eine andere, welche den Zusammenhang mit der spezifischen Wärme bei konstantem Volum des Dampfes zum Ausdruck bringt, da letztere Größe nach dem Obigen für einen bestimmten Stoff näherungsweise als eine Konstante anzusehen und daher als bekannt vorauszusetzen ist.

Diese Gleichung ist die folgende:

$$h = c_v + T\frac{dv_2}{dT}\frac{\partial p}{\partial T_v},$$

[1]) J. W. M. Rankine, Trans. R. S. Ed. **20**, 115 (1853).

[2]) R. Clausius, Mech. Wärmetheorie, 3. Aufl., S. 135 (1887).

[3]) G. A. Hirn, Bull. **133**, Soc. ind. de Mulhouse, p. 137; Kosmos, 10. April 1863.

[4]) A. Cazin, Ann. chim. phys. (4) **14**, 374 (1868).

wo $\frac{d v_2}{d T}$ die Änderung des Volums des gesättigten Dampfes mit der Temperatur darstellt. Die Zustandsgleichung liefert für $\frac{\partial p}{\partial T_v}$ den Wert $\frac{R}{v-b}$. Weiter wollen wir wieder statt T und v die reduzierten Größen ϑ und ω einführen und erhalten dann die Beziehung:

$$\frac{h}{R} = \frac{c_v}{R} + \frac{\vartheta}{3\omega_2 - 1} \frac{d\omega_2}{d\vartheta}.$$

Da c_v und R Konstanten sind, so können wir den Wert des Bruches $\frac{c_v}{R}$ mit dem Verhältnis der spezifischen Wärmen $\frac{c_p}{c_v} = \gamma$ in Zusammenhang bringen: es ist nämlich nach einer oben schon angewandten Beziehung $\frac{c_v}{R} = \frac{c_v}{c_p - c_v} = \frac{1}{\gamma - 1}$, wo c_p und γ sich nun auf den verdünnten Gaszustand beziehen. Die fragliche spezifische Wärme h hängt also von dem Werte γ ab und liefert wieder ein Beispiel einer thermischen Größe, welche nur für Stoffe mit ähnlich gebildeten Molekülen eine Korrespondenz im Sinne des allgemeinen Gesetzes zeigen wird.

Um die Änderungen von h zu verfolgen, hat man in die erhaltene Gleichung zusammengehörende Werte von ϑ, ω_2 und $\frac{d\omega_2}{d\vartheta}$ nach den früher mitgeteilten Tabellen oder daraus zu erhaltenden graphischen Darstellungen einzusetzen. Es läßt sich dann beispielsweise die Frage beantworten, wann für eine Substanz mit bestimmtem Werte von γ die Größe h durch Null hindurchgeht und ihr Vorzeichen verändert. Es ergibt sich nun, daß nur für relativ kleine Werte von γ (unterhalb 1,202) Umkehrpunkte von h möglich sind und daß dann auch immer zwei solcher Punkte bestehen müssen [1]): die spezifische Wärme h ist nämlich bei der kritischen Temperatur immer negativ unendlich groß; sie nimmt bei Temperaturerniedrigung allmählich zu, erreicht bei einer bestimmten Temperatur, welche von dem

[1]) Umkehrpunkte bei einer Substanz wie Wasserstoff ($\gamma = 1{,}40$), wie dieselben von L. Natanson (Zeitschr. physik. Chem. **17**, 267 [1895]) angenommen wurden, sind also sehr unwahrscheinlich: doch war es richtig, daß er deren zwei voraussetzte.

Werte von γ unabhängig ist und somit für alle Stoffe nahe übereinstimmt (ϑ ungefähr gleich 0,72), ein Maximum und wird dann wieder kleiner. Liegt also dieses Maximum bei einem negativen Werte von h, so kommen keine Umkehrpunkte vor und es ist dann das Vorzeichen fortwährend negativ (γ größer als 1,202); für $\gamma = 1{,}202$ liegt das Maximum gerade bei $h = 0$ und für γ kleiner als 1,202 gibt es zwei Umkehrpunkte, und zwischen diesen beiden Temperaturen hat h das positive Vorzeichen. Einige von J. P. Dalton erhaltenen Resultate für die beiden Umkehrpunkte sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

γ	ϑ_1	ϑ_2	γ	ϑ_1	ϑ_2
1,00	0,00	1,00	1,16	0,48	0,90
1,02	0,07	0,995	1,17	0,52	0,88
1,04	0,14	0,99	1,18	0,55	0,86
1,06	0,195	0,985	1,185	0,57	0,85
1,08	0,25	0,98	1,19	0,59	0,83
1,10	0,305	0,97	1,195	0,62	0,81
1,12	0,36	0,96	1,20	0,68	0,765
1,14	0,42	0,935	1,202	0.725	0,725
1,15	0,45	0,92	—	—	—

Als allgemeines Resultat wollen wir noch einmal hervorheben, daß die einfachen Moleküle (γ relativ groß) nur negatives h besitzen und also bei adiabatischer Ausdehnung kondensieren; je zusammengesetzter das Molekül, desto wahrscheinlicher ist, daß h zwischen bestimmten Temperaturgrenzen positiv ausfällt [1]).

Es ist zurzeit noch nicht möglich, zu entscheiden, ob die theoretischen Ergebnisse wenigstens qualitativ mit den Erscheinungen übereinstimmen: man hat bisher h nur für wenige Substanzen und dann auch nur in ziemlich großer Entfernung von der kritischen Temperatur berechnen können, und daß die Rechnungsergebnisse auf Genauigkeit keinen Anspruch machen können, erhellt beispielsweise aus den Rechnungen für Äther, welche Substanz nach den Regnaultschen Beobachtungen über die latente Wärme bei gewöhnlicher Temperatur ein positives h haben sollte [2]), während Tsuruta [3]) aus den genauen Messungen von Ramsay

[1]) J. D. van der Waals, Kon. Ak. Amsterdam (2) **12**, 1—15 (1878).
[2]) Clausius, Wärmetheorie, 3. Aufl., S. 136 ff. (1887).
[3]) K. Tsuruta, Phil. Mag. (5) **48**, 288 (1899).

und Young und von Battelli über Kondensationsgrößen das Vorzeichen wie bei fast allen übrigen Stoffen negativ findet. Ebenso hat Callendar[1]) für Wasserdampf Werte für h berechnet, welche erheblich von den Ergebnissen der Clausiusschen Rechnungen abweichen. Eines scheint jedoch sicher, nämlich daß für die meisten Stoffe h bei gewöhnlicher Temperatur noch mit der Temperatur wächst und daß daher in Übereinstimmung mit der Theorie bei bestimmter Temperatur ein Maximum zu erwarten ist. Nach Mathias[2]) besitzt Schwefeldioxyd zwei Umkehrpunkte; auch sind schon Umkehrpunkte beobachtet worden, z. B. bei Chloroform. Man weiß jedoch noch nicht, ob das Maximum wirklich bei allen Stoffen derselben reduzierten Temperatur zugehört und ob die Lage der Umkehrpunkte in der oben vorausgesagten Weise mit der Größe γ zusammenhängt. Bei anomalen Stoffen braucht man wieder keine Übereinstimmung mit den übrigen zu erwarten.

Gibbssche Fläche.

Schließlich erwähnen wir noch als interessantes Hilfsmittel für die Darstellung der thermischen Eigenschaften von Substanzen, bei deren Untersuchung die Zustandsgleichung behilflich sein kann, die von Gibbs angegebene thermodynamische Fläche mit η (Entropie), ε (Energie) und v (Volum) als Koordinaten[3]). Setzt man in die thermodynamischen Gleichungen

$$\varepsilon = \int\left(T\frac{\partial p}{\partial T_v} - p\right) dv + \int c_v d\,T$$

$$\eta = \int\frac{\partial p}{\partial T_v} dv + \int\frac{c_v}{T} d\,T$$

die aus der Zustandsgleichung hervorgehenden Beziehungen ein, so erhält man Ausdrücke, nach welchen sich die Konstruktion ausführen läßt[4]): am einfachsten führt man wieder unmittelbar

---

[1]) H. L. Callendar, Proc. R. S. L. 67, 266 (1901).

[2]) E. Mathias, Journ. de Phys. (3) 7, 397 (1898).

[3]) J. W. Gibbs, Therm. Studien. Leipzig 1892 (1873), S. 40. — J. C. Maxwell, Wärme.

[4]) D. A. Goldhammer, Abhandl. d. K. Univ. Moskau 6, 1 (1885). — W. B. Boynton, Phys. Rev. 10, 228 (1900); 11, 291 (1901). — H. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden 1900, No. 66; Arch. néerl. (2) 5, 665 (1900). — H. Kamerlingh Onnes und H. Happel, Comm. Leiden 1903, No. 86.

reduzierte Größen ein. Natürlich wird die Gestalt der Fläche wieder teilweise von c_v, und deshalb von $\frac{c_p}{c_v} = \gamma$ abhängen, und es kann also nur bei Stoffen mit gleichem γ Übereinstimmung erwartet werden. Mit dem Hinweis auf diese Untersuchungen müssen wir uns hier begnügen.

Literatur.

Zustandsgleichung und Joule-Kelvin-Versuche.

J. P. Joule und Lord Kelvin, Trans. R. S. L. **152**, 579 (1862).

J. D. van der Waals, Kontinuität I, S. 121, 1899 (1873); Kon Ak. Amst. 1899/1900, S. 441.

W. Sutherland, Phil. Mag. (5) **22**, 81 (1886); **24**, 168 (1887

E. Natanson, Wied. Ann. **31**, 502 (1887).

E. Bouty, Journ. de phys. **8**, 20 (1889).

P. Bohl, Wied. Ann. **36**, 334 (1889).

N. Schiller, Wied. Ann. **40**, 149 (1890).

E. F. J. Love, Phil. Mag. (5) **48**, 106 (1899).

J. Rose Innes, Phil. Mag. (5) **45**, 227 (1898).

D. Berthelot, Journ. de phys. (4) **2**, 186 (1903).

H. L. Callendar, Phil. Mag. (6) **5**, 48 (1903).

A. W. Witkowski, Bull. Ac. Sc. Krakau 1898, p. 282.

A. W. Porter, Phil. Mag. (6) **11**, 554 (1906).

Spezifische Wärme des gesättigten Dampfes.

A. Dupré, Compt. rend. **56**, 960 (1863).

W. J. M. Rankine, Trans. R. S. Ed. **20**, 115 (1853).

R. Clausius, Mech. Theorie der Wärme. 3. Aufl., S. 135 (1887).

G. A. Hirn, Bull. **133** de la Soc. Ind. de Mulhouse, p. 137; Kosmos, 10. April 1868.

A. Cazin, Ann. chim. phys. (4) **14**, 374 (1868).

J. D. van der Waals, Kon. Ak. Amsterdam (2) **12**, 1 (1878).

C. Raveau, Journ. de phys. (3) **1**, 461 (1892).

P. Duhem, Journ. de phys. (3) **1**, 470 (1892).

L. Natanson, Zeitschr. f. physik. Chem. **17**, 267 (1895).

E. Mathias, Compt. rend. **126**, 1095 (1898); Journ. de phys. (3) **7**, 397 (1898).

K. Tsuruta, Phil. Mag. (5) **48**, 288 (1899).

H. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden 1900, Nr. 66. — Arch. Néerl. (2), p. 665 (1900).

H. L. Callendar, Proc. R. S. L. **67**, 266 (1901).

J. P. Dalton, Phil. Mag. 1907.

Zehntes Kapitel.

Molekulare Dimensionen.

Eine Zustandsgleichung, welche aus bestimmten physikalischen Hypothesen entwickelt ist, hat gegenüber einer einfachen empirischen Darstellungsformel den Vorteil, daß wir umgekehrt bei ihrer Anwendung unsere Vorstellungen über die innere Konstitution der Körper bereichern können; wenn es uns gelingt, eine Zustandsgleichung an die Erscheinungen bei einer bestimmten Substanz anzupassen, indem wir den in ihr vorkommenden Konstanten bestimmte Werte beilegen, so können wir daraus nachträglich Schlüsse ziehen über die Natur und Größenordnung der von den Konstanten dargestellten physikalischen Größen. So konnte van der Waals mit Hilfe der Konstanten a und b in seiner Gleichung über die molekulare Attraktion und die Größe der Moleküle interessante Folgerungen ziehen. Wir haben ausführlich gezeigt, daß die Darstellung der Eigenschaften von Substanzen mittels dieser Gleichung eine noch sehr unvollständige ist: berechnet man beispielsweise a und b aus kritischer Temperatur und kritischem Druck, so stellt die Gleichung mit diesen Werten die Zusammendrückbarkeit sehr schlecht dar, und umgekehrt, wenn man die Konstanten der Isothermengestalt möglichst genau anpaßt, so kommen unrichtige kritische Größen zum Vorschein. Man darf daher den die Moleküle betreffenden Ergebnissen nur der Größenordnung nach einen Wert zuerkennen.

Die Größe b stellt das vierfache Gesamtvolum aller in der Volumeinheit enthaltenen Moleküle dar; da man nun anderweitig — aus Reibungsversuchen — die Weglänge kennt, welche ein Molekül im Mittel zwischen zwei Stößen zurücklegt, eine Größe, welche offenbar von dem mittleren Abstand und den Dimensionen der Moleküle abhängt, so ergeben sich letztere Größen, wie auch die Zahl der Moleküle durch Kombination der beiden Größen. Für diese Berechnung, welche angesichts der großen Ungenauigkeit der Zustandsgleichung mit Hinsicht auf b nur sehr angenähert ist, kann man das Volum der Moleküle wohl mit einer ähnlichen

Genauigkeit einfach aus dem Volum der Substanzen in flüssigem oder festem Zustande herleiten. Nach diesen Methoden haben sich für den Durchmesser der Moleküle bei verschiedenen Stoffen Werte ergeben, welche meistens zwischen 0,3 und 0,8 Milliontel Millimeter liegen; nach anderen Methoden fällt dieser Wert bisweilen etwas höher aus, von der Ordnung ein Milliontel Millimeter und auch kleiner, 0,2 Milliontel Millimeter[1]).

Interessanter noch ist die Anwendung der Zustandsgleichung zur Bestimmung der molekularen Attraktion mittels der Konstante *a*. Erstens kann man mit Hilfe von *a* den molekularen Druck, d. h. den Druck, welcher mit dem Effekt der molekularen Anziehungen äquivalent ist, ausrechnen: bei Flüssigkeiten ergeben sich dafür enorme Zahlen von Tausenden von Atmosphären. Weiter kann man diesen Druck mit der Kapillarkonstante in Zusammenhang bringen: derselbe besteht nach der Theorie der Kapillarität darin, daß der Quotient von Kapillarkonstante und molekularem Druck einen mittleren Abstand angibt, in welchem die Moleküle merklich aufeinander wirken: für diesen Abstand hat van der Waals[2]) bei verschiedenen Flüssigkeiten Zahlenwerte berechnet von der Größenordnung 0,2 bis 0,3 Milliontel Millimeter. Eine Zahl von ähnlicher Größe hat van der Waals[3]) auf Grund seiner neueren Theorie der Kapillarität ermittelt, $2{,}46 \times 10^{-7}$ mm für Äther.

Es ist nun äußerst merkwürdig, zu bemerken, daß dieser Abstand nicht größer, scheinbar noch kleiner, ausfällt, als der Durchmesser der Moleküle, d. h. als der kleinste Abstand, bis zu dem die Moleküle beim Stoße sich einander nähern können. Daraus kann wenigstens das gefolgert werden, daß die Moleküle einander nur auf äußerst kleinen Abständen, eigentlich nur im Momente eines Stoßes, anziehen, und das Anziehungsgesets muß also derart sein, daß die Kräfte äußerst rasch mit der Entfernung abnehmen; auf letzteren Schluß führt auch unabhängig die oben genannte Kapillartheorie von van der Waals.

---

[1]) O. E. Meyer, Kin. Theorie d Gase. Breslau 1899, S. 319—333. — J. Königsberger und W. J. Müller, Physik. Zeitschr. 6, 851 (1905).

[2]) J. D. van der Waals, Kontinuität 1, S. 114, 1899 (1873).

[3]) J. D. van der Waals, Zeitschr. f. physik. Chem. 13, 696 (1894).

Es ist nicht leicht mit einiger Bestimmtheit zu sagen, ein wie großer Wert den obigen Rechnungen beizulegen ist: nimmt man aber die letzte Folgerung als bewiesen an, so muß nun auch die Richtigkeit des von van der Waals aufgestellten Gliedes $\frac{a}{v^2}$ angezweifelt werden: es ist nämlich, wie Lorentz[1]) und Boltzmann[2]) hervorgehoben haben, diese Form für das Anziehungsglied nur dann zu rechtfertigen, wenn man eine Wirkung der Molekularkräfte auf so große Distanzen annimmt, daß die Wirkungssphäre der Moleküle noch an allen Seiten gleichsam homogen von Molekülen erfüllt sein könne (S. 18). Das obige entgegengesetzte Ergebnis zwingt zur Untersuchung, wie sich das Attraktionsglied gestalten möge, wenn man die vereinfachende Voraussetzung von van der Waals, als wahrscheinlich nicht richtig, fallen läßt und ein beliebiges Wirkungsgesetz für die Molekularkräfte annimmt. Auf Untersuchungen in dieser Richtung kommen wir weiter unten zu sprechen.

Elftes Kapitel.

Gesetz der korrespondierenden Zustände. Gleichförmigkeitsprinzip.

In diesem Kapitel soll das Gesetz der korrespondierenden Zustände, welches früher aus der Zustandsgleichung hergeleitet und in einigen Hauptzügen an den Beobachtungen geprüft wurde, in verschiedenen Richtungen näher untersucht werden. Wie wir gesehen haben, lassen sich die Substanzen mit Hinsicht auf die Gültigkeit des Gesetzes in einige Gruppen einteilen. Als die zwei Hauptgruppen haben wir die „normalen" und die „anomalen" Substanzen kennen gelernt: erstere stimmen mit einer gewissen, gewöhnlich ziemlich großen Annäherung miteinander (nicht aber mit der Zustandsgleichung) überein, letztere dagegen weder miteinander noch mit der ersteren Gruppe.

---

[1]) H. A. Lorentz, Wied. Ann. 12, 134 (1881).
[2]) L. Boltzmann, Gastheorie II, S. 5, 176 (1898).

Dampfdruckgesetz.

Bei der Prüfung der Gültigkeit des Gesetzes für Dampfdrucke kann man sich öfters mit Vorteil der früher (S. 100) erwähnten empirischen Formel

$$log \frac{p_k}{p} = f\left(\frac{T_k}{T} - 1\right)$$

bedienen.

Weiter unten teilen wir eine Tabelle über f bei verschiedenen Klassen von Substanzen mit: daraus ersieht man, daß die anomalen Stoffe größere Werte von f aufweisen, auch ist f dort weniger konstant. Ein hoher Wert von f bedeutet nach der Formel eine relativ starke Ansteigung des Dampfdruckes bei übereinstimmenden Temperaturen: die anomalen Stoffe, welche jedenfalls bei hoher Temperatur der Normalität zustreben, besitzen daher bei niedrigen Temperaturen relativ niedrige Dampfdrucke.

Es sei nebenbei bemerkt, daß die nichtreduzierten Dampfdruckkurven normaler Stoffe einander offenbar nirgend schneiden können: das Auftreten eines solchen Schnittpunktes weist also sofort auf Anomalität, wenigstens des einen Körpers, hin.

Normale und anomale Stoffe.

Bisher hat man nur auf eine Weise sich diese merkwürdige Verteilung der Substanzen in zwei scharf unterschiedene Gruppen erklären können, nämlich aus einer Verschiedenheit in der molekularen Beschaffenheit dieser Stoffe im flüssigen Zustande: für die anomalen Stoffe wird angenommen, daß die Moleküle, wie man sich diese im Gaszustande vorstellt, sich bei gewisser Verdichtung zu zusammengesetzten Gruppen von zwei oder mehr zu vereinigen oder zu assoziieren anfangen; diese Hypothese findet eine Stütze in dem bekannten Umstande, daß gewisse dieser Stoffe, wie Essigsäure, schon im Dampfzustande bei ziemlicher Verdichtung eine solche Polymerisation zu zeigen anfangen, wie aus der anomal hohen Dampfdichte hervorgeht. Umgekehrt ist man nun aber fast genötigt, anzunehmen, daß bei den normalen Stoffen keine derartige Assoziation stattfindet, oder mit anderen

Worten, daß das flüssige Molekül dort identisch ist mit dem Dampfmolekül, und daß Änderungen der Dichtigkeit sowohl in Dämpfen wie in Flüssigkeiten ganz von der Annäherung der geschieden bleibenden Moleküle bedingt sind: das ist auch, wie man sich erinnert, die Grundlage der Theorie von van der Waals, welche auf die Zustandsgleichung führt. Umgekehrt beweist jedoch die Gültigkeit dieses Prinzips für normale Stoffe noch nicht die Richtigkeit der Zustandsgleichung, da letztere noch auf weiteren, speziellen Annahmen fußt, welche von dem Prinzip unabhängig sind. In den Arbeiten bezüglich der Zustandsgleichung taucht immer wieder die Auffassung auf, daß die Abweichungen von den Gasgesetzen, namentlich die Verminderung des Produktes $p \times v$, bei der Kompression von einer Assoziation oder Aggregation der Moleküle bedingt ist [1]); ist nun aber die obige Erklärung des Verhaltens anomaler Substanzen richtig, so wird damit auch jene Auffassung zugleich hinfällig. Andererseits ist jedoch die Möglichkeit einer abweichenden Erklärung des Unterschiedes zwischen normal und anomal a priori nicht ausgeschlossen.

Abweichungen bei einatomigen Stoffen.

Mit der Einteilung in normal und anomal ist jedoch die Frage nach der Gültigkeit des Gesetzes der korrespondierenden Zustände nicht erschöpft. Erstens hat man gefunden, daß die einatomigen Substanzen, wie Quecksilber, Argon usw., eine gesonderte Gruppe zu bilden scheinen, derart, daß diese Stoffe miteinander, aber nicht mit den übrigen normalen Stoffen korrespondieren: diese wichtige Bemerkung stimmt mit der schon früher (S. 62) erwähnten Tatsache, daß Argon in Hinsicht auf seine kritischen Konstanten von den normalen Stoffen abzuweichen scheint. Happel [2]) hat eine Vergleichung von Argon, Krypton und Xenon untereinander und mit normalen Stoffen auf Grund

---

[1]) Z. B. bei R. Clausius, Wied. Ann. **9**, 337 (1880). — G. Jäger, Wien. Ber. **101**, 1675 (1892). — P. A. Leray, Ann. chim. phys. (6) **25**, 89 (1892). — W. Sutherland, Phil. Mag. (5) **35**, 211 (1893). — H. L. Callendar, Proc. R. S. L. **67**, 266 (1901); Phil. Mag. (6) **5**, 48 (1903).

[2]) H. Happel, Drudes Ann. **13**, 340 (1904); siehe weiter ebenda **21**, 342 (1906).

von den Beobachtungen von **Ramsay** und **Travers** mittels der obigen Dampfdruckformel von **van der Waals** angestellt. Die berechneten Werte von f schwanken bei den drei Stoffen um 2,25, 2,35 und 2,38: während also diese Stoffe ziemlich gut miteinander übereinstimmen, weicht das f offenbar weit von der der normalen Gruppe zukommenden Zahl 2,8 bis 3,0 ab. Bei Quecksilber ist der kritische Punkt noch nicht bestimmt worden und läßt sich die obige Vergleichsmethode nicht anwenden: versucht man aber durch Annahme bestimmter Werte für kritische Temperatur und Druck die Dampfdrucke einerseits mit den normalen Stoffen, andererseits mit den obigen einatomigen Gasen in Korrespondenz zu bringen, so gelingt das im ersteren Falle gar nicht, im zweiten Falle dagegen ganz wohl. Wiewohl hier noch manches zu untersuchen übrig bleibt, so hat es einstweilen den Schein, als ob die einatomigen Stoffe eine gesonderte Gruppe bilden.

Hätte man bei den obigen Rechnungen natürliche Logarithmen verwendet, so wäre für den Zahlenwert von f, statt im Mittel 2,3, ungefähr 5,3 gefunden worden: dieser Wert ist kleiner als der für die normalen Stoffe geltende 6,7 bis 7 und nähert sich einigermaßen der von der Zustandsgleichung geforderten Zahl 4. Ähnliches wurde früher bei der Betrachtung der kritischen Dichte für Argon bemerkt: dieselbe näherte sich dem theoretischen Werte ziemlich stark. Die wahre Zustandsgleichung für einatomige Stoffe weicht also wahrscheinlich weniger ausgesprochen von der **van der Waals**schen Gleichung ab als für die übrigen Substanzen.

Abweichungen bei normalen Stoffen.

Es liegt nun auf der Hand, diese Untersuchung auch auf andere nicht einatomige kondensierte Gase anzuwenden; das Ergebnis dieser Rechnung ist aus umstehender Tabelle [1]) zu ersehen, wo die obigen einatomigen Stoffe und einige andere Flüssigkeiten, sowohl normale wie anomale, der Vergleichung wegen auch aufgenommen worden sind.

[1]) Vgl. Th. **Estreicher**, Phil. Mag. (5) **40**, 454 (1895). — Ph. A. **Guye**, Arch. Genève (3) **31**, 163, 463 (1894). — W. **Nernst**, Gött. Nachr. 1906, S. 1. — O. **Brill**, Ann. d. Phys. **21**, 170 (1906). — H. v. **Jüptner**, Zeitschr. f. physik. Chem. **55**, 738 (1906).

	f
Wasserstoff	2,10
Stickstoff	2,27
Kohlenstoffoxydul	2,34
Sauerstoff	2,50
Argon	2,18
Krypton	2,30
Xenon	2,34
Äthylen	2,75
Äthan	2,60
Kohlensäure	2,86
Äther	3,01
Schwefelkohlenstoff	2,64
Tetrachlorkohlenstoff	2,81
Fluorbenzol	2,99
Benzol	2,89
Ester	2,97—3,25

Anomale Stoffe.

	f
Wasser	3,26
Essigsäure	3,48
Methylalkohol	3,75
Äthylalkohol	3,91
Propylalkohol	3,93
Isobutylalkohol	4,17

Da sich die Konstante *f* bisweilen stark mit der Temperatur verändert, ist die getroffene Wahl der Zahlenwerte in der Tabelle ziemlich willkürlich.

In Anbetracht dieser Tabelle erscheint es unmöglich, eine Korrespondenz zwischen den kondensierten Gasen und den übrigen normalen Stoffen anzunehmen: es sind zwar die Beobachtungsdaten bei diesen Stoffen weniger sicher als bei Flüssigkeiten, aber diese Ungenauigkeit ist gewiß nicht groß genug, um daraus die ausnahmslos kleinen Werte der Konstante *f* erklären zu können. Es liegt hier noch ein reiches Feld für zukünftige Bearbeitung offen; speziell möchte man gerne das Verhalten dieser Stoffe mit Hinsicht auf die kritische Dichte untersuchen; dazu stehen jedoch die nötigen Dichtebestimmungen aus, und es ist eine sichere Anwendung des Gesetzes von der Mittellinie für die Bestimmung des kritischen Volums einstweilen ausgeschlossen. Es bestätigt sich das Ergebnis von Happel, daß die einatomigen Stoffe eine gesonderte Gruppe bilden: *f* ist dort niedriger als für diejenigen Substanzen, welche ihnen in der Tabelle benachbart sind. Sondern wir diese Stoffe aus der Tabelle ab, so ersieht man eine allmähliche Zunahme der Konstante mit der kritischen Temperatur der Substanzen oder, was hier fast auf dasselbe hinauskommt, mit

dem Molekulargewicht. Der Einfluß der molekularen Zusammengesetztheit zeigt sich auch bei den anomalen Stoffen: Wasser hat ein relativ kleines f usw.

Daß auch die übrigen normalen Stoffe kleine systematische Abweichungen vom Gesetze aufweisen, welche mit dem Molekulargewicht zusammenhängen, wurde früher gezeigt. Es hat S. Young diesen kleinen Abweichungen, speziell mit Hinsicht auf die Abweichung vom idealen Gasgesetze im kritischen Punkte, eine besondere Untersuchung gewidmet [1]). Er hat dabei weiter entdeckt, daß das früher erwähnte empirische Gesetz der geraden Mittellinie auch nicht mit völliger Strenge gilt, und daß die Abweichungen von diesem Gesetze mit der Größe der kritischen Dichte zusammenzuhängen scheinen. Ist die kritische Dichte relativ hoch, wie bei den Stoffen hohen Molekulargewichtes, so ist die Mittellinie deutlich konkav gegen die Temperaturachse, bei relativ kleiner kritischer Dichte dagegen ebenso deutlich konvex. Die Mittellinie nach der Gleichung von van der Waals ist auch konvex. Wir finden uns daher zu dem Schluß genötigt, daß das Gesetz der Korrespondenz auch bei den sogenannten normalen Stoffen nicht genau gültig ist, und daß die Abweichungen mit der Zusammengesetztheit des Moleküls zusammenhängen: dieser Umstand und das Verhalten der einatomigen Stoffe und permanenten Gase machen es wahrscheinlich, daß bei einer Verbesserung der Zustandsgleichung u. a. die Zusammendrückbarkeit und Ausdehnbarkeit des Moleküls selbst in Betracht gezogen werden sollen; es hat, wie wir sehen werden, van der Waals schon einen Versuch in dieser Richtung gemacht (Kap. XIV).

Gleichförmigkeitsprinzip.

Bei der Prüfung des Gesetzes der korrespondierenden Zustände einerseits und der Zustandsgleichung andererseits sind wir zum Schluß geführt worden, daß sich ersteres aus allgemeineren Betrachtungen herleiten lassen muß; es ist in der Tat Kamerlingh Onnes [2]) und später anderen gelungen, das Gesetz aus allgemeinen kinetischen Betrachtungen, welche von

---

[1]) S. Young, Phil. Mag. (5) **50**, 291 (1900).

[2]) H. Kamerlingh Onnes, Verhandl. Kon. Ak. v. Wet. Amsterdam 1881, Vol. 21 [Arch. Néerl. **30**, 128 (1896)].

den beschränkenden Voraussetzungen der Zustandsgleichung frei sind, zu erhalten. Er nimmt als Hypothese an, daß die molekularen Bewegungen und Kräfte derart beschaffen sind, daß die Systeme von Molekülen, welche nach der Molekularhypothese die verschiedenen Substanzen bilden, in übereinstimmenden Zuständen als mechanisch gleichförmig aufzufassen sind.

Wir denken uns zwei verschieden große, aber gleichförmige Räume; in denselben befinden sich in gleichförmigen Lagen gleiche Zahlen von Körpern, deren Dimensionen sich wie die Räume verhalten: dergleichen Systeme heißen gleichförmig. Aus dem einen derselben kann man das andere vollständig herleiten, wenn das Verhältnis der Längen und dasjenige der Massen bekannt ist: wir wollen diese Verhältnisse durch $1:l$ und $1:m$ darstellen. Wir nehmen weiter an, daß die Körper sich bewegen, und daß diese Bewegungen für korrespondierende Körper in übereinstimmenden Richtungen stattfinden: unter gewissen Annahmen werden dann die beiden Systeme von Körpern gleichförmige Zustände durchlaufen, und man nennt dann die Bewegungen gleichförmig. Im allgemeinen werden gleichförmige Lagen natürlich nicht in den nämlichen Momenten erreicht werden; es sei das Verhältnis der Zeitintervalle zwischen gleichförmigen Stellungen der Körper in beiden Systemen gleich $1:t$. Es verhalten sich also die Geschwindigkeiten wie $1:\frac{l}{t}$, etwaige Beschleunigungen wie $1:\frac{l}{t^2}$, Bewegungsgrößen wie $1:\frac{ml}{t}$, Kräfte wie $1:\frac{ml}{t^2}$ usw.

Erstens können wir nun annehmen, daß die inneren Kräfte, wie man es sich für ideale Gase vorstellt, auf die bei den elastisch gedachten Stößen entwickelten beschränkt sind. Diese Stöße können nun offenbar, da sie in den beiden Systemen auf gleichförmige Weise stattfinden, die angenommene Gleichförmigkeit nicht stören. Um das Verhältnis der Drucke, welche in den beiden Systemen auf die Wand oder im Inneren ausgeübt werden, zu erhalten, bedenken wir, daß dieselben durch die Bewegungsgröße der molekularen Bewegung, welche in der Zeiteinheit die Flächeneinheit trifft, bestimmt sind; sie müssen sich daher wie $1:\frac{m}{lt^2}$ verhalten. Nach der kinetischen Theorie ist die Temperatur der mittleren kinetischen Energie der Teilchen proportional, und

die Temperaturen der beiden Systeme verhalten sich also wie $1 : \frac{m l^2}{t^2}$; das Verhältnis der Volumina ist offenbar gleich $1 : l^3$. Vergleichen wir nun für die beiden Systeme die Größe $\frac{pv}{T}$, so ergibt sich das Verhältnis 1 : 1, d. h. die Systeme gehorchen den idealen Gasgesetzen, einschl. dem Gesetze von Avogadro, nach welchem bekanntlich die fragliche Größe für gleiche Zahlen von Molekülen eine universelle Konstante ist; damit bestätigt sich einfach in einem speziellen Falle, was früher aus der kinetischen Theorie hergeleitet wurde. Wir können daher zwei verdünnte Gasmassen, welche gleiche Zahlen von Molekeln enthalten, als gleichförmige Systeme betrachten, wenn wir die Volume jenen der Moleküle proportional wählen. Da für die Wahl des Verhältnisses $1 : t$ kein Anhaltspunkt gegeben ist, können wir in diesem Falle den Druck oder die Temperatur willkürlich wählen und doch immer gleichförmige Systeme behalten.

Um das Gesetz auf dichtere Zustände anwenden zu können, müssen wir außer den Stoßkräften noch anziehende Kräfte zwischen den Molekülen einführen, und wir wollen zunächst annehmen, daß dieselben sich auf einen Druck $\frac{a}{v^2}$ reduzieren lassen. Verhalten sich dann diese Molekulardrucke in der Volumeinheit wie $1 : A$ und daher in den wirklichen Volumen wie $1 : \frac{A}{l^6}$, so muß letzteres Verhältnis mit demjenigen der äußeren Drucke übereinstimmen, da sonst Gleichförmigkeit offenbar unmöglich wäre. Es ist also $\frac{A}{l^6} = \frac{m}{l t^2}$ und da m, l und A für zwei bestimmte Stoffe gegeben sind, so ist jetzt t, das Verhältnis der korrespondierenden Zeiten, auch festgesetzt.

Daraus folgt nun sofort das Gesetz der übereinstimmenden Zustände: betrachtet man nämlich die eine Substanz in einem beliebigen Zustande, so berechnet man den korrespondierenden Zustand, d. h. den Druck, das Volum und die Temperatur, für die zweite Substanz vollständig mittels der drei gegebenen Verhältnisse, und diese Verhältnisse sind für diese beiden Stoffe immer dieselben. Befindet sich der eine Stoff in dem kritischen Zustande, so ist es auch mit dem anderen der Fall: kritische

Zustände sind korrespondierende Zustände; man kann daher die Verhältnisse der korrespondierenden Drucke, Volumina und Temperaturen, nämlich bzw. $1:\frac{A}{l^6}$, $1:l^3$ und $1:\frac{m\,l^2}{t^2}=1:\frac{A}{l^3}$, am leichtesten als diejenigen der kritischen Konstanten darstellen, d. h.

$$p_k:p'_k=1:\frac{A}{l^6},\quad v_k:v'_k=1:l^3,\quad T_k:T'_k=1:\frac{A}{l^3},$$

welche Gleichungen mit den van der Waalsschen Formeln übereinstimmen, da nach den Bezeichnungen der Zustandsgleichung $1:A=a:a'$ und $1:l^3=b:b'$. Da kritische Zustände gleichförmige sind, so kann man schließlich das Gesetz wieder so ausdrücken, daß in gleichförmigen Zuständen die Größen p, v und T in bestimmten Verhältnissen zu den kritischen Größen stehen, womit das Gesetz in der früheren Gestalt zurückerhalten ist.

Früher (S. 18, 138) haben wir schon gelegentlich bemerkt, daß die molekularen Anziehungen sich nur unter speziellen Bedingungen auf einen Druck $\frac{a}{v^2}$ reduzieren lassen: die Wirkungssphäre dieser Kräfte soll groß sein im Verhältnis zum mittleren Abstande der Moleküle; vielleicht ist diese Bedingung nicht erfüllt, wenigstens nicht in den ziemlich verdünnten Zuständen. Wir müssen dann die Kräfte zwischen den Molekülen selbst in Augenschein nehmen; damit dann gleichförmige Bewegungen möglich seien, muß die Attraktion in den beiden Systemen dem nämlichen Gesetze folgen, und das erforderliche Verhältnis der Molekularkräfte in korrespondierenden Lagen $1:k$ ergibt sich sofort aus dem Produkte von Masse und Beschleunigung, also gleich $1:\frac{m\,l}{t^2}$; gibt es auch noch anziehende Kräfte zwischen den Molekülen und der Wand, so ist es für die Gleichförmigkeit notwendig, daß dieselben dem nämlichen Gesetze folgen, wie die Kräfte zwischen den Molekülen selbst. Die Verhältnisse von p, v und T in korrespondierenden Zuständen sind also jetzt gleich $1:\frac{k}{l^2}$, $1:l^3$ und $1:k\,l$, wie man unmittelbar durch Elimination der unbekannten Größe t findet. Auch in diesem Falle bleibt also das Gesetz gültig.

Abweichungen von dem Gesetze der korrespondierenden Zustände deuten nach obiger Herleitung auf Nichtgleichförmigkeit

der Bewegungen: Assoziation von Molekülen in einem bestimmten Systeme wird unmittelbar solche Abweichungen hervorrufen: damit ist die Erklärung des Verhaltens anomaler Stoffe auf schöne Weise bestätigt. Daß einatomige Stoffe sich abweichend von mehratomigen verhalten, ist nun auch leicht begreiflich: die Moleküle selbst sind nicht gleichförmig und es können die Bewegungszustände es dann offenbar auch nicht sein. Auch bei mehratomigen normalen Substanzen darf aus demselben Grunde keine absolute Genauigkeit des Gesetzes erwartet werden, und es kann uns nicht wundern, daß die dort beobachteten Abweichungen ganz deutlich mit der Zusammengesetztheit der Moleküle Hand in Hand gehen.

Abänderung des Gesetzes.

Es hat Frau K. Meyer-Bjerrum [1]) versucht, durch Modifikation des Gesetzes eine bessere Übereinstimmung zu erzielen. Als Resultat dieser Untersuchung hat sich herausgestellt, daß sich die Korrespondenz zwischen den verschiedenen Substanzen erheblich verbessert, wenn man sowohl das Volum v, wie die Temperatur T nicht von Null, sondern von gewissen von Null abweichenden Anfangswerten an zählt: man wendet also statt $\varphi = \frac{v}{v_k}$ die modifizierte Größe $\varphi' = \frac{v - v_0}{v_k - v_0}$ an, wo v_0 das fragliche Anfangsvolum darstellt, und ebenso $\left(\text{statt } \vartheta = \frac{T}{T_k}\right)$ $\vartheta' = \frac{T - T_0}{T_k - T_0}$ wo wieder T_0 den neuen Nullpunkt angibt. Eine ähnliche Änderung des Nullpunktes für den Druck bringt keine Verbesserung herbei. Es ist schwer, in dieser Modifikation mehr als eine empirische Verbesserung ohne physikalische Bedeutung zu sehen. Nach unserer Auffassung über die Ursache der Abweichungen von dem Gesetze, als von Verschiedenheiten in der Gestalt und dem Bau des Moleküls herrührend, wäre die Möglichkeit einer Verbesserung des Gesetzes auch eigentlich ausgeschlossen: das Gesetz wäre nämlich darum nicht genau erfüllbar, weil eben die Bewegungszustände nicht gleichförmig sind, und es läßt sich nicht einsehen,

[1]) K. Meyer-Bjerrum, Zeitschr. f. physik. Chem. 32, 1 (1900).

wie man diesen Verschiedenheiten bei den Stoffen durch obige Änderung der Nullpunkte Rechnung tragen könnte. Man hat versucht, das Anfangsvolum v_0 als das minimale von den Substanzen einzunehmende Volum zu deuten. Doch scheint es dem Verfasser ein Widerspruch mit dem Wesen des Gleichförmigkeitsprinzips, das Volum von einem anderen als dem Nullpunkte aus zu messen, er kann daher diese Modifikation des Gesetzes nur als eine empirische betrachten, um so mehr, da die dann noch erforderliche Abänderung in der Temperatur jedenfalls aller physikalischen Deutung entbehrt.

Bestimmung des Assoziationsgrades.

Es ergibt sich nun die Frage, ob die Abweichungen von dem Gesetze bei anomalen Stoffen uns erlauben, über den Grad der Polymerisation Aufschluß zu erhalten; Rechnungen darüber stehen noch fast ganz aus, was in Anbetracht der komplizierten Verhältnisse kaum wundern kann; es liegt hier noch ein reiches Feld zur mathematischen Bearbeitung vor[1]). Vielleicht kann bei der Behandlung dieses Problems die von Swart[2]) aufgestellte modifizierte Zustandsgleichung für dissoziierende Stoffe gute Dienste leisten. Zunächst kann man offenbar schreiben:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = [1 + (n - 1)x]RT,$$

wo n die Zahl der Dissoziationsprodukte und x den Dissoziationsgrad darstellt: die Molekülzahl ist nämlich durch die Dissoziation im Verhältnis $1 + (n - 1)x$ vergrößert. Es kann nun thermodynamisch eine weitere Gleichung erhalten werden, z. B. aus der Bedingung, daß die freie Energie ψ bei konstanter Temperatur und konstantem Volum ein Minimum sein muß. Aus beiden Gleichungen läßt sich das x eliminieren und so eine Zustandsgleichung erhalten. Swart hat diese Gleichung auf dissoziierende

[1]) Ein Versuch, auf diesem Wege den Assoziationsgrad bei Essigsäure zu bestimmen, wurde von A. Batschinski [Zeitschr. f. physik. Chem. **40**, 629 (1902)] gemacht. Auch vgl. man W. Sutherland, Phil. Mag. (5) **50**, 460 (1900).

[2]) A. J. Swart, Dissertation, Amsterdam 1890; Beiblätter **15**, 339 (1891).

Stoffe, wie Stickstoffsuperoxyd, angewandt, aber die Verhältnisse bei assoziierenden Substanzen sind natürlich ähnlich. Wir müssen uns mit diesen Andeutungen begnügen: weiter unten werden wir sehen, wie man sich anderweitig über den Grad der Dissoziation erkundigen kann.

Viskosität.

Zeigen wir jetzt noch kurz, wie das Prinzip der übereinstimmenden Bewegungen es erlaubt, weitere Korrespondenzgesetze für oben noch nicht betrachtete physikalische Größen vorauszusehen. Zuerst wollen wir die Viskosität ins Auge fassen[1]). Nach der kinetischen Theorie ist dieselbe von dem Transport von Bewegungsgröße in Richtungen vertikal zur Bewegungsrichtung einer Substanz bedingt. Der Reibungskoeffizient η ist die Bewegungsgröße, welche in der Zeiteinheit die Flächeneinheit passiert, falls die Geschwindigkeit der Substanz in der Richtung normal zur Fläche pro Längeneinheit um die Einheit abnimmt. Wir betrachten wieder unsere zwei gleichförmigen Systeme, in denen wir jetzt auch Strömungen anzunehmen haben, und dieselben seien mit den übrigen Bewegungen gleichförmig. Die Geschwindigkeiten verhalten sich wieder wie $1 : \frac{l}{t}$, die Bewegungsgrößen daher wie $1 : \frac{ml}{t}$, die Geschwindigkeitsabnahmen pro Längeneinheit wie $1 : \frac{l}{t} \times \frac{1}{l} = 1 : \frac{1}{t}$, und daraus berechnet sich das Verhältnis der Reibungskoeffizienten leicht auf $1 : \frac{m}{lt}$ oder, nach Elimination von t, auf $1 : \frac{1}{l^3}\sqrt{\frac{Am}{l}}$; führen wir jetzt die kritischen Größen ein, z. B. die kritische Temperatur und den kritischen Druck, und nennen die beiden Molekulargewichte M und M', so finden wir für das Verhältnis der Reibungskoeffizienten in übereinstimmenden Zuständen:

$$\eta : \eta' = \sqrt[6]{\frac{M^3 p_k^4}{T_k}} : \sqrt[6]{\frac{M'^3 p_k'^4}{T_k'}}$$

[1]) H. Kamerlingh Onnes, Commun. Leiden 1894, No. 12.

oder anders ausgedrückt: es soll für Substanzen in korrespondierenden Zuständen die Größe $\eta \sqrt[6]{\frac{T_k}{M^3 p_k^4}}$ immer denselben Wert haben. Wenden wir diese Beziehung auf Flüssigkeiten unter ihrem Dampfdruck an, so können wir statt „in korrespondierenden Zuständen" auch einfach „bei korrespondierenden Temperaturen" setzen. Nach dieser Methode haben Kamerlingh Onnes und de Haas das Gesetz für eine Reihe von Flüssigkeiten bei einer Temperatur von 0,58 T_k geprüft; es zeigte sich wieder ein deutlicher Gegensatz zwischen den Stoffen, welche schon anderweitig als anomal bekannt waren, und den übrigen, wiewohl für die letzteren, d. h. die normalen Stoffe, die berechnete Größe auch ziemlich stark schwankte (von 0,38 bis 0,68). Merkwürdig ist das Verhalten der anomalen Stoffe in der Hinsicht, daß für Wasser und Schwefelkohlenstoff die Konstante kleiner ist als bei normalen Stoffen (0,33 und 0,31), bei den anderen anomalen Stoffen immer größer (Essigsäure 0,73, Methylalkohol 0,96, Äthylalkohol 1,61, Propylalkohol 2,53 usw.). Nach der gewöhnlichen Erklärungshypothese der Anomalität würde man einen zu großen Wert der Konstante erwarten, da ja bei der Berechnung das Molekulargewicht M zu klein angeschlagen wird. Doch tritt wahrscheinlich bei dem Phänomen der Flüssigkeitsreibung auch ein Einfluß des molekularen Baues zutage, dem man noch keine Rechnung tragen kann: daraus werden sich wohl die zu kleinen Werte bei einigen Stoffen und die relativ schlechte Übereinstimmung bei den normalen Substanzen erklären.

Kapillarität.

Aus der Bedeutung der Kapillarkonstante α als die einer Oberflächenenergie, pro Flächeneinheit berechnet, folgt unmittelbar, daß diese Größe sich bei zwei Stoffen in korrespondierenden Zuständen, d. h. in diesem Falle wieder bei korrespondierenden Temperaturen, wie $1 : \frac{m}{t^2} = 1 : \frac{A}{l^5}$ verhalten muß. Wir führen diesmal in dieses Verhältnis T und v ein und erhalten dann die Beziehung:

$$\alpha : \alpha' = \frac{T}{\sqrt[3]{v^2}} : \frac{T'}{\sqrt[3]{v'^2}} \quad \text{oder} \quad \alpha \sqrt[3]{v^2} : \alpha' \sqrt[3]{v'^2} = T : T'.$$

Das Produkt von α und $\sqrt[3]{v^2}$ wird als die molekulare Oberflächenenergie α_M bezeichnet: diese Bezeichnung rechtfertigt sich durch die Betrachtung, daß v das Volum einer für beide Stoffe gleichen Zahl von Molekülen darstellt, und daher $\sqrt[3]{v^2}$ mit übereinstimmenden Flächen bei gleichen Molekülzahlen proportional ist, während die Konstante α die Energie pro Flächeneinheit angibt; die Größen v werden einfach durch Multiplikation der spezifischen Volumina mit dem Molekulargewicht erhalten. Die Gleichung sagt aus, daß die molekularen Kapillarkonstanten bei übereinstimmenden Temperaturen denselben proportional sein sollen: daraus ergibt sich sofort, daß das Abhängigkeitsgesetz zwischen Konstante und Temperatur bei allen Stoffen dasselbe sein soll. Eötvös[1]) hat für die Beziehung zwischen den beiden Größen folgende einfache Formel aufgestellt:

$$\alpha_M = k(T_0 - T),$$

wo T_0 mit der kritischen Temperatur zusammenfällt oder davon wenig abweicht: im letzteren Falle kann die Formel nicht bis an den kritischen Punkt gelten, da bei T_k $\alpha = 0$ ist. Bei vielen Stoffen läßt sich die Kapillarkonstante gut durch diese Formel darstellen, und dann wird die Konstante k auch näherungsweise gleich groß gefunden: wie man leicht einsieht, ist damit auch in roher Annäherung das theoretische Ergebnis bestätigt. Diese Substanzen sind also wieder als normal zu bezeichnen; bei den Alkoholen, Säuren usw. ist k nicht konstant, sondern ändert sich mit der Temperatur: diese Substanzen weichen also von dem Gesetze der korrespondierenden Zustände ab. Es mögen hier einige der von Ramsay und Shields[2]) erhaltenen Zahlen mitgeteilt werden.

Normale Substanzen: k konstant.

Schwefelkohlenstoff	2,022
Äthyläther	2,1716
Ameisensaures Methyl	2,0419
Essigsaures Äthyl	2,2256
Tetrachlorkohlenstoff	2,1052
Benzol	2,1043
Chlorbenzol	2,0770

[1]) R. Eötvös, Wied. Ann. **27**, 448 (1886).

[2]) W. Ramsay und J. Shields, Zeitschr. f. physik. Chem. **12**, 433 (1893); **15**, 106 (1894).

Anomale Substanzen: k klein und veränderlich.

	16 bis 46°	46 bis 78°	78 bis 132°
Methylalkohol	0,933	0,969	1,046
Äthylalkohol	1,083	1,172	1,352
Propylalkohol	1,234	1,213	
Ameisensäure	0,902	0,991	
Essigsäure	0,900	0,953	1,074
Aceton	1,818	1,818	

Ein zu kleiner Wert von k für eine bestimmte Substanz kann offenbar bedeuten, daß bei der Berechnung das Molekulargewicht M zu klein angenommen worden ist, d. h. die anomalen Stoffe haben ein zu hohes Molekulargewicht, assoziieren sich, wie es die schon bekannte Hypothese annimmt. Der Grad der Assoziation kann nun auch aus dem Wert von k ungefähr berechnet werden. So haben sich beispielsweise folgende Zahlen ergeben [1]):

Methylalkohol		Äthylalkohol		Wasser		Essigsäure	
t	x	t	x	t	x	t	x
— 89,8°	2,65	— 89,8°	2,03	0°	1,707	20°	2,13
+ 20	2,32	+ 20	1,65	20	1,644	40	2,06
70	2,17	80	1,46	80	1,463	80	1,92
130	2,00	140	1,27	140	1,289	140	1,72
200	1,81	200	1,09			200	1,53
220	1,75	239	1,00			280	1,30

x stellt das Verhältnis dar, in welchem das Molekulargewicht erhöht erscheint: merkwürdig ist Methylalkohol, wo die Assoziation bei der kritischen Temperatur (240°) noch ganz ausgesprochen erscheint; damit hängt auch nahe zusammen, daß die kritische Temperatur von Methylalkohol, gerade wie dessen Siedepunkt, im Vergleich mit den höheren Alkoholen zu hoch liegt (Äthylalkohol 243°, Propylalkohol 264°). Bemerkenswert ist noch, daß die Assoziation beim Hinaufgehen in einer homologen Reihe abnimmt,

[1]) Siehe auch J. D. van der Waals, Zeitschr. f. physik. Chem. **13**, 657 (1894). — J. J. van Laar, ebenda **31**, 1 (1899).

während die Ergebnisse bei der Reibung zum umgekehrten Schlusse führen könnten: dieser Gegensatz beweist, daß man sich die Sache zu einfach vorstellt, wenn man sich den Einfluß der Assoziation nur als durch eine Vergrößerung des Molekulargewichtes bedingt denkt: es bleibt hier augenscheinlich noch vieles zu erforschen übrig.

van der Waals [1]) hat aus seiner Kontinuitätstheorie der Kapillarität folgende Beziehung zwischen Konstante und reduzierter Temperatur erhalten:

$$\alpha = A(1-\vartheta)^B;$$

A und B sind Konstanten, deren letztere nach der Theorie für alle Stoffe gleich groß sein sollte, namentlich in der Nähe der kritischen Temperatur gleich 1,5: die Beobachtungen mit normalen Substanzen können tatsächlich mittels dieser Formel dargestellt werden, wobei B jedoch einen etwas kleineren Wert aufweist, ungefähr 1,25, mit kleinen individuellen Abweichungen bei den verschiedenen Stoffen. Es ergeben sich z. B. folgende Werte für die beiden Konstanten:

Äthyläther	$\log A$ 1,761	B 1,270
Benzol	1,839	1,230
Chlorbenzol	1,827	1,214

Aus der oben gegebenen Theorie folgt, daß die Konstanten A sich für die verschiedenen Stoffe wie $\frac{T_k}{\sqrt[3]{v_k^2}}$ verhalten müssen, oder auch wie $\sqrt[3]{T_k p_k^2}$; das bestätigt sich auch näherungsweise, wie die folgenden Zahlen beweisen:

Äthyläther, $\frac{A}{\sqrt[3]{T_k p_k^2}}$	0,82
Benzol	0,76
Chlorbenzol	0,75

Für anomale Stoffe gilt das alles nicht: dort ändert sich B stark mit der Temperatur, wie aus untenstehender Tabelle erhellt:

	$\vartheta =$ 0,925	0,85	0,75	0,65
Methylalkohol	$B =$ 1,197	1,086	0,939	0,977
Äthylalkohol	1,241	1,129	1,005	0,916
Essigsäure	1,291	1,205	1,078	0,876

[1]) l. c.

Die wertvolle Formel von van der Waals hat über die von Eötvös den Vorteil, daß sie bis an die kritische Temperatur angewandt werden kann: für $\vartheta = 1$ ist die Kapillarkonstante gleich Null.

Verdampfungswärme.

Wenden wir das Gesetz der übereinstimmenden Zustände jetzt noch auf die Verdampfungswärme an [1]). Wir führen dazu in die thermodynamische Formel für L

$$L = T\frac{dp}{dT}(v_2 - v_1)$$

die reduzierten Größen ein und erhalten dann die Gleichung:

$$\frac{L}{T} = \frac{p_k v_k}{T_k}\frac{d\pi}{d\vartheta}(\omega_2 - \omega_1).$$

Nun besagt das Gesetz, daß bei übereinstimmenden Temperaturen sowohl $\frac{d\pi}{d\vartheta}$ wie ω_1 und ω_2 für alle Körper gleich groß sind; das gilt auch für den Ausdruck $\frac{p_k v_k}{T_k}$, falls die Volumina — und dann natürlich auch die latente Wärme — sich auf gleiche Zahlen von Molekülen beziehen; stellt also L die gewöhnliche Verdampfungswärme pro Masseneinheit dar und multipliziert man beide Seiten der Gleichung mit dem Molekulargewicht M, so ergibt sich:

$$\frac{LM}{T} = r\frac{p_k v_k}{R T_k}\frac{d\pi}{d\vartheta}(\omega_2 - \omega_1),$$

wo r die molekulare Gaskonstante darstellt, d. h. bei übereinstimmenden Temperaturen ist $\frac{LM}{T}$ für alle Stoffe gleich groß. Wie zuerst von Guldberg [2]) bemerkt wurde, dürfen die Siedepunkte unter normalem Druck näherungsweise als übereinstimmende Temperaturen ($\vartheta = \frac{2}{3}$) betrachtet werden und das Gesetz wird in diesem speziellen Falle mit der sogenannten Troutonschen Regel [3]) identisch, welche ursprünglich als empirisches Ge-

---

[1]) J. D. van der Waals, Kontinuität I, S. 147 (1899) (1880).
[2]) C. M. Guldberg, Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 374 (1890).
[3]) F. Trouton, Phil. Mag. (5) 18, 54 (1884).

setz aufgestellt war und sich für normale Stoffe ziemlich gut bewährt hat. Ein Maximum in L bei bestimmter Temperatur ist mit dem Gesetze in Widerspruch und kommt denn auch nur bei einigen anomalen Stoffen — Äthylalkohol und Essigsäure — vor.

Setzt man in die obige Gleichung die Werte der verschiedenen Konstanten ein, welche aus der Zustandsgleichung hervorgehen [1], so ergibt sich für den Siedepunkt die Zahl 10,8, während die experimentelle Zahl nahe 21 liegt, also wieder ein ganz enormer Unterschied; bei kondensierten Gasen ist die Zahl kleiner und nähert sich demnach wieder dem theoretischen Werte.

Wie man leicht zeigen kann, gilt ein ähnliches Gesetz für die innere Verdampfungswärme, welche aus L durch Subtraktion von der äußeren Arbeit $p \times (v_2 - v_1)$ entsteht [2].

Molekularrefraktion.

Schließlich sei noch einer von Guye [3]) aufgefundenen Beziehung Erwähnung getan, nach der normale und anomale Stoffe unterschieden werden könnten; in dieser Beziehung werden die kritischen Größen mit der optischen Refraktion in Zusammenhang gebracht. Nach gewissen optischen Theorien wäre diejenige Fraktion einer Substanz, welche wirklich von Materie eingenommen wird, gleich dem Ausdruck $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$, wo n den Brechungsindex darstellt: dann wäre also $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$ dem wirklich von der Masseneinheit eingenommenen Volum gleich, und schließlich das Volum eines Moleküls gleich $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}$, der sogenannten Molekularrefraktion MR. Nun ist nach der Theorie der Zustandsgleichung das Molekularvolum proportional der Größe b, oder was auf dasselbe hinauskommt, dem Quotienten $\frac{T_k}{p_k}$, welchen Guye den kritischen Koeffizienten K nennt. Durch Kombination der beiden Beziehungen ergibt sich daher:

$$MR = f \times K,$$

[1]) A. Brandt, Journ. der russ. phys.-chem. Ges. (2) **35**, 417 (1903).

[2]) M. Reinganum, Dissertation, S. 13. Göttingen 1899.

[3]) Ph. A. Guye, Compt. rend. **110**, 141, 1128 (1890). Ann. chim. phys. (6) **21**, 206 (1890).

wo f eine universelle Konstante sein sollte. Bei der Prüfung dieser Relation hat sich herausgestellt, daß die Mehrzahl der Körper für f einen zwischen 1,8 und 2,0, ausnahmsweise bis 2,2 ansteigenden Wert ergeben. Für die anomalen Stoffe berechnen sich kleinere Zahlen, welche bis 1,1 heruntergehen. Merkwürdig ist wieder die Abweichung der permanenten Gase O_2, N_2, CO in derselben Richtung.

Der Übersichtlichkeit wegen wollen wir hier die wichtigsten Merkmale, an welchen normale und anomale Körper als solche erkannt werden können, noch einmal zusammenstellen:

1. Die Gestalt der Isothermen, speziell der kritischen Isothermen: damit hängt unmittelbar der Wert der Größe $\frac{R\,T_k}{p_k v_k}$ im kritischen Punkte zusammen.

2. Die Kondensationsgrößen, welche für diesen Zweck auf die kritischen Größen reduziert werden. Damit hängt unmittelbar zusammen:

3. Die Gestalt der Dampfdruckkurve, z. B. mit Hilfe der Gleichung von van der Waals:

$$\log \frac{p}{p_k} = f\left(1 - \frac{T_k}{T}\right)$$

geprüft, und der Wert von $\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}$ im kritischen Punkte. Normale Dampfdruckkurven schneiden sich nicht.

4. Troutons Regel für die Verdampfungswärme $\frac{L\,M}{T} =$ konstant.

5. Die Gestalt der Mittellinie im Dichtigkeit-Temperaturdiagramm: nahe gerade bei normalen Stoffen (Gesetz von Cailletet-Mathias).

6. Änderung der Kapillarkonstante mit der Temperatur mittels der Formeln von Eötvös oder van der Waals.

7. Verhältnis von Molekularrefraktion und kritischem Koeffizienten nach der Formel von Guye: $MR = f \times K$.

8. Reibungskoeffizient nach Kamerlingh Onnes.

Zusammenhang mit der Zustandsgleichung im allgemeinen.

Beim Aufstellen von neuen Zustandsgleichungen wird man offenbar die ungefähre Gültigkeit des Gesetzes der korrespon-

dierenden Zustände im Auge zu behalten haben; wir wollen darum noch versuchen, die allgemeine Bedingung zu erhalten, unter welcher eine Zustandsgleichung mit diesem Gesetze in Einklang ist; es wird dann zugleich einleuchten, weshalb die Gleichung von van der Waals dieser Bedingung genügt [1]).

Die allgemeinste analytische Gestalt, in der sich eine Zustandsgleichung schreiben läßt, ist folgende:

$$f(p, v, T, a, b, c \ldots .) = 0;$$

a, b, c usw. stellen hier die Konstanten dar, welche die physikalischen Eigenschaften jedes Körpers bestimmen. Für den kritischen Punkt gelten nach früher die Gleichungen:

$$\frac{\partial p}{\partial v_T} = 0, \quad \frac{\partial^2 p}{\partial v_T^2} = 0.$$

Mittels dieser Gleichungen, welche die drei kritischen Größen ergeben, lassen sich drei Konstanten eliminieren: für die Gültigkeit des fraglichen Gesetzes ist nun notwendig, daß nach dieser Elimination alle individuellen Konstanten aus der Gleichung verschwunden sind: sonst könnte ja die Gleichung noch nicht von den speziellen Eigenschaften der Körper unabhängig geworden sein. Offenbar darf also die ursprüngliche Gleichung auch nicht mehr als drei solche voneinander unabhängige Konstanten enthalten, womit die fragliche Bedingung gefunden ist. Die Gleichung, welche durch die Elimination entsteht, enthält die Größen p, v, T, p_k, v_k und T_k, und es läßt sich nun noch zeigen, daß sie nur die Form

$$F\left(\frac{p}{p_k}, \frac{v}{v_k}, \frac{T}{T_k}\right) = 0$$

haben kann. Es müssen nämlich alle obigen Gleichungen, sowohl die ursprüngliche, wie die daraus durch Differenzierung entstehenden, und dann auch die Endgleichung homogen sein, d. h. sie sind so beschaffen, daß eine Änderung der Einheit einer der drei Größen, z. B. von v, keine Änderung in p und T herbeiführen kann; dann kann aber die Endgleichung, aus welcher alle Konstanten verschwunden sind, nur die angegebene Gestalt haben, und es gilt somit das Gesetz der korrespondierenden Zustände.

[1]) G. Meslin, Compt. rend. **116**, 135 (1893).

Die Zustandsgleichung von van der Waals dankt daher die Eigenschaft, daß sie auf das fragliche Gesetz führt, einfach dem Umstande, daß sie nicht mehr als drei Konstanten enthält; daß sich dasselbe teilweise bewährt, beweist also für sich selbst nichts für die Richtigkeit jener Gleichung.

Literatur.

Gesetz der korrespondierenden Zustände.

J. D. van der Waals, Kon. Ak. Amsterdam, 1880 (Kontinuität I, S. 134. Leipzig 1899); Deutsche Revue, März 1904.

H. Kamerlingh Onnes, Kon. Ak. Amsterdam **21** (1881) [Arch. Néerl. **30**, 101 (1896)]; Commun. Leiden **23** (1896).

C. M. Guldberg, Christiania Vidensk. Selsk. Forhandl. 1882 [Beibl. **7**, 350 (1883)].

R. v. Eötvös, Wied. Ann. **27**, 448 (1886) (Kapillarität).

L. Natanson, Compt. rend. **109**, 855, 890 (1889); Zeitschr. f. physik. Chem. **9**, 26 (1892).

Ph.-A. Guye, Arch. Genève (3) **22**, 540 (1889); **23**, 204 (1890); **31**, 38, 164, 176, 463 (1894); Ann. chim. phys. (6) **21**, 206 (1890); **26**, 97 (1892); Compt. rend. **112**, 1257 (1891) (kritische Dichte, Refraktion).

P. Curie, Arch. Genève **26**, 13 (1891).

E. Mathias, Compt. rend. **112**, 85 (1891); Journ. de phys. (3) **1**, 53 (1892).

S. Young, Phil. Mag. (5) **33**, 153 (1892); **34**, 503 (1892); **50**, 291 (1900) (Sättigungsgrößen).

G. Meslin, Compt. rend. **116**, 135 (1893).

E.-H. Amagat, Compt. rend. **123**, 30, 209 (1896); **124**, 547 (1897); Journ. de phys. (3) **6**, 1 (1897) (Isothermen).

W. Ramsay und J. Shields, Zeitschr. f. physik. Chem. **12**, 433 (1893) (Kapillarität).

J. D. van der Waals, Zeitschr. f. physik. Chem. **13**, 657 (1894) (Kapillarität).

W. Ramsay, Zeitschr. f. physik. Chem. **15**, 106 (1894) (Kapillarität).

P. de Heen und F. V. Dwelshauvers-Dery, Bull. Ac. R. de Belg. (3) **28**, 46 (1894).

H. Kamerlingh Onnes und M. de Haas, Commun. Leiden **12**, (1894) (Viskosität).

Th. Estreicher, Phil. Mag. (5) **40**, 454 (1895) (Dampfdrucke).

G. Bakker, Zeitschr. f. physik. Chem. **21**, 127 507 (1896).

C. Raveau, Compt. rend. **123**, 109 (1896); Journ. de phys. (3) **6**, 432 (1897) (Isothermen).

J. D. van der Waals jr., Kon. Ak. Amsterdam, 1896—1897, p. 248.

A. Leduc, Compt. rend. **124**, 285 (1897).

C. Dieterici, Wied. Ann. **69**, 685 (1899); Drudes Ann. **12**, 144 (1903) (Kritische Dichte usw.).

M. Reinganum, Dissertation. Göttingen 1899.

D. Berthelot, Compt. rend. **130**, 565, 713; **131**, 175 (1900); Arch. Néerl. (2) **5**, 417 (1900); Journ. de phys. (3) **10**, 611 (1901); (4) **2**, 186 (1903).

Kr. Meyer-Bjerrum, Zeitschr. f. physik. Chem. **32**, 1 (1900).

J. P. Kuenen und W. G. Robson, Phil. Mag. (6) **3**, 622 (1902) (Dampfdrucke).

Ph.-A. Guye und E. Mallet, Arch. Genève (4) **13**, 30, 129, 274, 462 (1902).

H. Happel, Drudes Ann. **13**, 340 (1904) (Dampfdrucke).

A. Giammarco, N. Cim. (5) **5**, 377 (1904).

W. Sutherland, Boltzmann-Festschr., S. 373 (1904).

W. Nernst, Gött. Nachr. 1906, S. 1.

H. v. Jüptner, Zeitschr. f. physik. Chem. **55**, 738 (1906).

Zwölftes Kapitel.

Verbesserung der Zustandsgleichung.

Bei Versuchen zur Verbesserung der Übereinstimmung zwischen Zustandsgleichung und Erfahrung kann man ganz verschiedene Wege einschlagen. Der Übersichtlichkeit wegen wollen wir versuchen, die zur Anwendung gekommenen Methoden einigermaßen systematisch darzustellen.

1. Ohne den ursprünglichen Standpunkt von van der Waals zu verlassen, kann man versuchen, durch exaktere Ausarbeitung der Grundlagen seiner Theorie eine Verbesserung herbeizuführen. Wie schon bemerkt, war die bei der Herleitung der Gleichung befolgte Methode mit Hinsicht auf die Bestimmung des Gliedes $(v - b)$ eine angenäherte; eine genauere Bestimmung dieses Gliedes könnte vielleicht die erwünschte Verbesserung in der Gestalt der Isothermen zur Folge haben. An diesem Problem haben viele Physiker mitgearbeitet. Diese Arbeiten haben in der Tat zu einer Modifikation der Gleichung geführt, welche einen näheren Anschluß an das Experiment bedeutet; doch kann man mit Gewißheit behaupten, daß die richtige Isotherme, sogar für nur eine Temperatur, auf diesem Wege nicht zu erhalten ist.

2. Es läßt sich zweitens die Frage stellen, welche Gestalt die Gleichung, namentlich das Attraktionsglied, annimmt, wenn man

sich über die Anziehungen der Moleküle Ansichten bildet, welche von der van der Waalsschen verschieden sind. Man erhält das Glied nur dann in der Form $\frac{a}{v^2}$, wenn man annimmt, daß die Attraktionssphäre der Moleküle merklich gleichmäßig von anderen Molekülen erfüllt sei. Es muß dazu erstens der Radius dieser Sphäre, d. h. die Entfernung, auf welche noch merkliche Anziehung besteht, groß sein im Verhältnis zu den Entfernungen der Moleküle. Wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist, und das ist wenigstens in verdünnteren Zuständen nicht der Fall, so wird das Glied ganz anders. Dazu kommt noch der Umstand, daß sich in der Substanz lokal Anhäufungen der Moleküle bilden werden und diese Störung der Homogenität hat eine Modifikation sowohl des Anziehungsgliedes wie des Volumgliedes zur Folge. Wenn man das Problem nach den exakten Methoden der kinetischen Theorie ausarbeitet, so kommt erstens ein Einfluß des Anziehungsgesetzes der Moleküle, und zweitens eine Abhängigkeit von der Temperatur zum Vorschein. Man kann letzteres schon unmittelbar einsehen: bei hoher Temperatur, wo die Moleküle höhere Geschwindigkeiten besitzen, werden sie verhältnismäßig kürzere Zeiten in gegenseitiger Nähe verbleiben und wird sich die Anziehung also weniger stark geltend machen.

Wie wir unten sehen werden, hat man auch noch auf andere Weise die Gestalt des Attraktionsgliedes zu bestimmen versucht.

3. In den letzten Kapiteln haben wir schon aus den Erscheinungen dargetan, daß wenigstens für eine der beiden Größen a und b eine Temperaturabhängigkeit anzunehmen ist und von theoretischer Seite ist dagegen, wie schon aus 2. erhellt, auch nichts einzuwenden. Wir können noch hinzufügen, daß die Moleküle keine elastischen Kugeln sein können und es ist daher auch nichts wahrscheinlicher, als daß die Entfernungen der Moleküle bei den Stößen von den Geschwindigkeiten, d. h. von der Temperatur beeinflußt werden sollen, speziell bei mehratomigen Gasen, wo der Molekularbau ein verwickelter sein muß. Die ganze Sache erscheint so kompliziert, daß man fast jedes Abhängigkeitsgesetz zwischen a oder b und der Temperatur als möglich zulassen muß, falls dasselbe die erzielte Verbesserung in der Gleichung wirklich herbeiführt.

4. Die Erscheinungen zeigen, daß die Struktur der Moleküle einen Einfluß auf die Eigenschaften der Substanzen und daher auf die Zustandsgleichung ausübt und van der Waals hat versucht, der Theorie dieses Einflusses näher zu treten; die unmittelbare kinetische Behandlung, welche einstweilen nicht ausführbar erschien, wurde durch eine indirekte, auf der Theorie der zyklischen Bewegungen fußende ersetzt.

5. Man kann bei der Modifikation der Zustandsgleichung in ausgesprochen empirischer Weise verfahren; zu dieser Rubrik gehören z. B. gewisse, schon unter 3. erwähnte Annahmen hinsichtlich der Abhängigkeit der Temperatur, und auch beispielsweise die von Clausius angebrachte Korrektion, wodurch er dem Volum im Attraktionsgliede $\frac{a}{v^2}$ eine neue Konstante hinzufügte: $\frac{a}{(v+c)^2}$. Auch Dieterici, Rose Innes, D. Berthelot und viele andere haben diesen Weg betreten.

6. Endlich kann man auch die Form der Zustandsgleichung ganz aufgeben und versuchen, durch Reihenentwickelung brauchbare Formeln für die Beziehung zwischen Druck, Volum und Temperatur aufzustellen: es soll hier auf die Untersuchungen von Thiesen und Kamerlingh Onnes hingewiesen werden.

Anzuwendende Merkmale.

Schreiten wir jetzt zur näheren Betrachtung der wichtigsten aufgestellten Zustandsgleichungen; für die Beurteilung deren Brauchbarkeit steht, wie wir gesehen haben, eine Fülle von Merkmalen zur Verfügung; wir wollen einige derselben, welche vielfach in Verwendung gekommen sind, hier noch einmal zusammenstellen.

1. Graphische Darstellung der Isothermen nach der Zustandsgleichung in einem rechtwinkligen System mit *log p* und *log v* als Koordinaten und unmittelbare Vergleichung derselben mit dem empirischen Isothermennetze (Methode Raveau).

2. Bestimmung der kritischen Größen mittels der Gleichungen $\frac{\partial p}{\partial v_T} = 0$ und $\frac{\partial^2 p}{\partial v_T^2} = 0$, dann Reduktion der Zustandsgleichung mit Hilfe dieser Größen und graphische Darstellung

der Isothermen, entweder in der p-, v- oder in der pv, p-Figur; dieselben sind dann wieder mit den beobachteten Isothermen zu vergleichen.

3. Berechnung von $\frac{RT}{pv}$ im kritischen Punkte: für viele normale Stoffe beträgt diese Zahl ungefähr 3,75.

4. Berechnung von $\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}$ im kritischen Punkte: das Experiment liefert für diese Größe einen Wert unweit 7.

5. Das Grenzvolum in verdichtetem Zustande liegt in der Nähe von $\frac{1}{4}v_k$; wie auf S. 17 erwähnt wurde, wäre dasselbe auch ungefähr gleich $^1/_3\,b$ oder dem $^4/_3$-fachen des Molekularvolums, aber das Ergebnis ist rein mechanisch-theoretisch und kaum zwingend. Aus den beiden Beziehungen würde noch $v_k = {}^4/_3 b$ hervorgehen.

6. Herleitung der Kondensationsgrößen aus der reduzierten Gleichung nach einer der auf S. 89 ff. besprochenen Methoden und Vergleich mit der Beobachtung.

A. Theorie der Volumkorrektion.

Die Richtigkeit der Beweisführung, nach welcher van der Waals die Korrektion des Volums in der Gestalt $(v - b)$ erhielt, ist vielfach bezweifelt worden: es haben sich in diesem Sinne schon Maxwell[1]) und Tait[2]), und vor kurzem wieder Kohnstamm[3]) ausgesprochen; dagegen ist die Methode von Korteweg[4]) und Rayleigh[5]) verteidigt worden. Lorentz[6]) hat zuerst eine einwandfreie Methode verwendet, welche auf der konsequenten Durchführung des Virialprinzips, welches von Clausius[7]) in die kinetische Theorie eingeführt war, beruht; nach dieser

---

[1]) J. C. Maxwell, Nature **10**, 477 (1874).

[2]) P. G. Tait, Trans. R. S. E. **36**, 257 (1892). Nature **44**, 546, 627 (1891); **45**, 199 (1891).

[3]) Ph. A. Kohnstamm, Kon. Ak. van Wet., S. 961. Amsterdam 1904.

[4]) D. J. Korteweg, Nature **45**, 152, 277 (1891/92).

[5]) Lord Rayleigh, Nature **44**, 429, 597 (1891); **45**, 80 (1891).

[6]) H. A. Lorentz, Wied. Ann. **12**, 127, 660 (1881).

[7]) R. Clausius, Pogg. Ann. **141**, 124 (1870).

Methode, welche im vierzehnten Kapitel besprochen werden soll, oder auch nach der direkten in Kapitel II angegebenen, ergibt sich die Gleichung:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) v = R\,T\left(1 + \frac{b}{v}\right),$$

welche, wie wir dort sahen, in erster Annäherung auf die Gleichung von van der Waals führt.

Prüfung der Gleichung von Lorentz.

Obwohl die beiden Gleichungen bei Vernachlässigung der zweiten und höheren Potenzen von $\frac{b}{v}$ übereinstimmen, so können wir sofort einsehen, daß die Lorentzsche Gleichung als Zustandsgleichung ganz unbrauchbar ist: die Gleichung ist nämlich vom zweiten Grade entgegen der van der Waalsschen Gleichung, welche vom dritten Grade ist, und kann also unmöglich das Sättigungsgebiet richtig darstellen und ebensowenig einen kritischen Punkt ergeben. Auch liefert die Gleichung kein bestimmtes endliches Volum für unendlich hohen Druck, wie man es nach der Molekulartheorie erwarten soll. Aber genau wie die Gleichung von van der Waals ein beschränktes Gebiet eines Isothermennetzes richtig wiederzugeben vermag, ist das auch mit der Lorentzschen Gleichung der Fall, speziell wenn man a und b wieder als Funktionen der Temperatur auffaßt. Reinganum[1]), der bei seinen, weiter unten zu besprechenden theoretischen Untersuchungen auf die Gleichung von Lorentz mit a und b als Temperaturfunktionen geführt wurde, hat dieselbe noch folgenderweise umgeformt:

$$p\,v = R\,T\left(1 + \frac{b}{v}\right) - \frac{a}{v} = R\,T + \frac{A}{v},$$

wo die neue Konstante $A = R\,T b - a$ offenbar das Volum nicht enthält; wenn man, wie es in verdünnten Zuständen erlaubt ist, im zweiten Gliede $v = \frac{R\,T}{p}$ setzt, so kommt die einfache Beziehung

$$p\,(v + B) = R\,T,$$

[1]) M. Reinganum, Drudes Ann. 6, 533, 549 (1901).

wo $B = \frac{A}{RT}$ wieder nur von der Temperatur abhängt. Für Isopentan nach den Beobachtungen von S. Young[1]) fand Reinganum bei nicht zu hohen Dichten B und deshalb auch A tatsächlich näherungsweise unabhängig vom Volum. Es ergab sich aber auch hier wieder, daß A keine lineare Funktion von T war, wie nach der obigen Formel der Fall sein würde, falls a und b von der Temperatur unabhängige Konstanten wären: es ändert sich A, speziell bei niederer Temperatur, viel rascher mit der Temperatur als nach der linearen Formel.

Die Ungenauigkeit der Gleichung, wie sie Lorentz erhielt, könnte daher rühren, daß bei der Herleitung die höheren Potenzen von $\frac{b}{v}$ vernachlässigt sind, und Korteweg[2]) hat versucht zu beweisen, daß eine genauere Rechnung nach der Lorentzschen Methode wieder auf die Form von van der Waals führt: damit wäre also die letztere gerechtfertigt. Gegen diesen Beweis hat jedoch Kohnstamm[3]) wichtige Bedenken erhoben. Außer Korteweg haben sich noch viele andere Physiker[4]) mit der Verbesserung der Lorentzschen Gleichung beschäftigt und als Endresultat dieser Untersuchungen hat sich folgende Gleichung ergeben[5]):

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) v = RT\left(1 + \frac{b}{v} \times \beta\right)$$ [6])

wo β eine Funktion von $\frac{b}{v}$ darstellt, der wahrscheinlich folgende Gestalt zukommt:

---

[1]) S. Young, Proc. Phys. Soc. L. 1894—1895, p. 602.

[2]) l. c.

[3]) l. c.

[4]) G. Jäger, Wien. Ber. 105, 15, 97 (1896). — L. Boltzmann, Gastheorie II, S. 164. Leipzig 1899. — J. D. van der Waals, Kontinuität I, S. 60. Leipzig 1899. — J. J. van Laar, Arch. Teyler (2) 6, 1 (1899); 7, 185 (1901).

[5]) Eine nähere Betrachtung der Theorie findet man im vierzehnten Kapitel.

[6]) Vgl. H. Kamerlingh Onnes, Kon. Ak. v. Wet. Amsterdam 21 (1881) (Arch. Néerl. 30, 128, 1896), wo schon eine ähnliche Gleichung auf Grund des Gesetzes der korrespondierenden Zustände vorausgesagt wurde.

$$\beta = \frac{1 - \frac{11}{8}\frac{b}{v} + \cdots}{1 - 2\frac{b}{v} + \frac{17}{16}\frac{b^2}{v^2}}$$

Die Gleichung ist nun von höherem als dem zweiten Grade, wie es die Kondensationserscheinungen erfordern. Weiter kann der Nenner von β nun gleich Null werden, und damit ein Minimumvolum der Flüssigkeit bei hohem Druck $p = \infty$ zum Vorschein kommen; daß eine Theorie, welche von der Annahme elastischer Moleküle ausgeht, bei einer richtigen Ausarbeitung auf eine Gleichung führen muß, welche nun umgekehrt ein endliches Minimalvolum ergibt, ist auch eigentlich selbstverständlich.

Prüfung der verbesserten Gleichung.

Es fragt sich nun, ob es möglich ist, durch Weglassen der höheren, einstweilen unbekannten Koeffizienten und Vereinfachung der Gleichung eine für den praktischen Zweck der Darstellung der Isothermen brauchbare Gleichung zu erhalten. Entwickelt man das zweite Glied in eine Reihe nach Potenzen von $\frac{b}{v}$, so ergibt sich:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) v = RT\left(1 + \frac{b}{v} + \frac{5}{8}\frac{b^2}{v^2}\right);$$

andererseits kann die Reihe auch nach dem ersten Gliede gebracht werden und man erhält dann die Gleichung:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)\left(v - b + \frac{3}{8}\frac{b^2}{v}\right) = RT;$$

obgleich diese beiden Gleichungen bis auf die zweite Potenz von $\frac{b}{v}$ vollkommen äquivalent sind, so unterscheiden sie sich doch hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit als Zustandsgleichungen sehr erheblich. Beide Gleichungen sind von genügend hohem Grade: es haften denselben aber Nachteile an, welche uns zwingen, dieselben für eine vollständige Darstellung zu verwerfen. Was erstere Gleichung anbetrifft, so ergibt sie wieder für unendlichen Druck ein Volum gleich Null, statt eines gewissen positiven Wertes. Zweitens

liefert sie auch, wie zuerst Dieterici [1]) nachgewiesen hat, einen zu kleinen Betrag für die Kompression auf das kritische Volum. Um die Größe $\frac{R T_k}{p_k v_k}$ berechnen zu können, suchen wir zunächst die Gleichungen für den kritischen Punkt: um der Allgemeinheit willen schreiben wir für den Koeffizienten von $\frac{b^2}{v^2}$ einen Buchstaben α und finden dann leicht:

$$\frac{\partial p}{\partial v_{Tk}} = 0 = -\frac{R T_k}{v_k}\left\{1 + 2\frac{b}{v_k} + 3\alpha\left(\frac{b}{v_k}\right)^2\right\} + \frac{2a}{v_k^3}$$
$$\frac{\partial^2 p}{\partial v^2_{Tk}} = 0 = \frac{2 R T_k}{v_k^3}\left\{1 + 3\frac{b}{v_k} + 6\alpha\left(\frac{b}{v_k}\right)^2\right\} - \frac{6a}{v_k^4}$$

woraus sofort hervorgeht:

$$\left(\frac{b}{v_k}\right)^2 = \frac{1}{3\alpha}.$$

Substituieren wir diesen Wert des kritischen Volums in die obigen Gleichungen, so ergeben sich p_k und T_k und dann auch $\frac{R T_k}{p_k v_k} = 3$; dieser Wert ist unabhängig von dem Zahlenwert von α und kleiner als die experimentelle Zahl 3,75; wenn noch weitere Glieder hinzukommen, findet man, wie von Dieterici und Happel [2]) gezeigt worden ist, für den nämlichen Ausdruck immer einen Wert kleiner als 3, solange die Koeffizienten positiv sind; wie man leicht einsieht, bleibt der obige Beweis auch noch bestehen, falls a eine Temperaturfunktion ist, so daß im allgemeinen folgende Zustandsgleichung mit positiven α's einen unrichtigen Wert für die Zusammendrückbarkeit liefert:

$$\left(p + \frac{f(T)}{v^2}\right)v = R T\left(1 + \frac{b}{v} + \alpha_1\frac{b^2}{v^2} + \alpha_2\frac{b^3}{v^3} + \cdots\right).$$

Die Beschränkung hinsichtlich des Vorzeichens der noch unbekannten Koeffizienten α_2, α_3 usw. ist eine wichtige, da z. B. α_2 wahrscheinlich nicht positiv, sondern negativ sein wird. Bei ein-

---

[1]) C. Dieterici, Wied. Ann. **69**, 685 (1899).
[2]) H. Happel, Drudes Ann. **13**, 340 (1904).

atomigen Gasen findet Happel[1]) die oben geprüfte Gleichung ziemlich nahe erfüllt, wenn noch ein Glied $\alpha_2 \frac{b^3}{v^3}$ hinzugefügt wird.

Untersuchen wir jetzt die zweite obige Gleichung: dieselbe hat gegenüber ersterer den Vorteil, daß sie ihrer analytischen Form nach ein Minimumvolum für hohen Druck ergeben kann; diese Möglichkeit hängt jedoch von dem Zahlwert des Koeffizienten von $\frac{b^2}{v}$, den wir im allgemeinen α nennen wollen, ab: setzt man nämlich $p = \infty$, so wird $v - b + \alpha \frac{b^2}{v} = 0$, und dieser Gleichung kann nur, wenn $\alpha < \frac{1}{4}$, genügt werden. Die Vernachlässigung der höheren Glieder der Reihe hat daher die Gleichung für eine Anwendung bei kleinem Volumen verdorben.

Für die Bestimmung des kritischen Punktes verfährt man, wie immer mittels der Gleichungen $\frac{\partial p}{\partial v_T} = 0$ und $\frac{\partial^2 p}{\partial v^2{}_T} = 0$; es ergibt sich dann:

$$\frac{R\,T_k}{\left(v_k - b - \alpha \frac{b^2}{v_k}\right)^2}\left(1 - \alpha \frac{b^2}{v_k^2}\right) = \frac{2\,a}{v_k^3}$$

$$\frac{2\,R\,T_k}{\left(v_k - b - \alpha \frac{b^2}{v_k}\right)^3}\left(1 - \alpha \frac{b^2}{v_k^2}\right)^2 - \frac{R\,T_k}{\left(v_k - b - \alpha \frac{b^2}{v_k}\right)^2} \frac{2\,\alpha b^2}{v_k^3} = \frac{6\,a}{v_k^4}$$

und daraus durch Elimination von T_k folgende Gleichung für die Bestimmung von v_k:

$$\frac{b}{v_k}\left(3 - \alpha \frac{b^2}{v_k^2}\right) = 1 + 6\,\alpha \frac{b^2}{v_k^2} - 3\,\alpha^2 \frac{b^4}{v_k^4}\,.$$

Setzt man wie oben $\alpha = \frac{3}{8}$, so läßt sich kein brauchbarer Wert von $\frac{b}{v}$ bestimmen, der dieser Gleichung genügt: es ist notwendig, für α einen etwas kleineren Wert anzunehmen. Man kann denselben nun so wählen, daß zugleich die Beziehung $\frac{p_k v_k}{R\,T_k} = \frac{1}{3{,}75}$

[1]) H. Happel, Drudes Ann. **21**, 342 (1906).

erfüllt wird [1]). Für diesen Ausdruck ergibt sich aus den obigen Gleichungen sofort:

$$\frac{p_k v_k}{R T_k} = \frac{1 - 2\frac{b}{v_k} + 3\alpha\frac{b^2}{v_k^2}}{2\left(1 - \frac{b}{v_k} + \alpha\frac{b^2}{v_k^2}\right)}.$$

Aus diesen beiden Gleichungen hat van der Waals [2]) für α den Wert 0,361 erhalten und $v_k = 1{,}35\, b$. Durch Hinzufügen eines Gliedes $\alpha \frac{b^2}{v}$ in der Volumkorrektion kann also die richtige Kompressibilität zwischen $v = \infty$ und $v = v_k$ erhalten werden; für die Anwendung auf höhere Dichtigkeiten ist jedoch, wie aus obigem hervorgeht, wenigstens ein weiteres Glied erforderlich, da α jetzt größer als $\frac{1}{4}$ ist. Eine vollständige Untersuchung der Gleichung steht zurzeit noch aus, doch wissen wir schon (S. 74, 119), daß die Konstanten auch noch als mit der Temperatur veränderlich anzusehen sein werden. Letzteres gilt natürlich auch, wenn man die vollständige Gleichung auf S. 164 verwendet.

Brinkman [3]) hat die verbesserte Gleichung von van der Waals in der letzteren Gestalt für die Darstellung einiger Isothermen von Luft nach Beobachtungen von Amagat verwendet; um bis 3000 Atmosphären einen Anschluß an die Beobachtungen zu erhalten, war es nötig, noch zwei weitere Glieder der Volumkorrektion hinzuzufügen; er schrieb also:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)\left(v - b + \alpha_1 \frac{b^2}{v} + \alpha_2 \frac{b^3}{v^2} + \alpha_3 \frac{b^4}{v^3}\right) = R\,T.$$

Die Berechnung lieferte für die Konstanten folgende Werte:

$$a = 0{,}0023586 \qquad b = 0{,}001852 \qquad \alpha_1 = 0{,}3616$$
$$\alpha_2 = -\,0{,}1325 \qquad \alpha_3 = 0{,}05083.$$

Die Konstante α_1 weicht hier nur wenig vom theoretischen Wert $\frac{3}{8} = 0{,}375$ ab. In dem kleinen von Brinkman in Betracht gezogenen Temperaturintervall (15,7 bis 25°) konnten die Kon-

[1]) J. J. van Laar, Arch. Teyler (2) 7, 185 (1901).
[2]) J. D. van der Waals, Boltzmann-Festschrift, S. 305 (1904).
[3]) C. H. Brinkman, Dissertation, S. 28. Amsterdam 1904.

stanten als von der Temperatur unabhängig betrachtet werden. Daß die obige Gleichung mit fünf Konstanten einige Isothermen in großer Entfernung vom kritischen Gebiet wiederzugeben imstande ist, beweist natürlich für eine allgemeinere Anwendbarkeit der Gleichung nichts.

Boltzmann [1]) hat noch die Form

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)\left(v-\frac{1}{3}b\right)=RT\left(1+\frac{2}{3}\frac{b}{v}+\frac{7}{24}\frac{b^2}{v^2}\right)$$

aufgestellt, welche bis auf die hier beabsichtigte Annäherung mit den beiden vorigen Gleichungen übereinstimmt und überdies als Grenzvolum der Flüssigkeit $\frac{1}{3}b$ ergibt: diese Form wurde unter Hinweglassen vom Glied $\frac{7}{24}\frac{b^2}{v^2}$ von Boltzmann und Mache [2]) bei Kohlensäure geprüft. Bei niederer Temperatur genügte eine Gleichung von der Gestalt

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)\left(v-b+\frac{c}{v^2+d}\right)=RT$$

besser.

Wenn in den betrachteten Gleichungen die höheren Glieder der Reihe vernachlässigt werden, so darf dieselbe auch willkürlich komplettiert werden und kann man sie, wie Jäger [3]) gezeigt hat, folgendermaßen schreiben:

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)\frac{\left(v-\frac{1}{4}b\right)^4}{v^3}=RT;$$

wenn man diesen Ausdruck entwickelt, bemerkt man sofort, daß derselbe bis auf die in der allgemeinen Gleichung beibehaltenen Glieder mit den früheren übereinstimmt; in letzterer Form ist die Gleichung für Rechnungen einfacher. Allerdings zeigt sie sich wieder bei größerem Volum weniger genau als die zuletzt betrachtete. Die kritischen Größen lassen sich wieder leicht finden: es lauten die Gleichungen diesmal wie folgt:

$$\frac{4\,R\,T_k v_k^3}{\left(v_k-\frac{1}{4}b\right)^5}-\frac{3\,R\,T_k v_k^2}{\left(v_k-\frac{1}{4}b\right)^4}=\frac{2\,a}{v_k^3}$$

---

1) L. Boltzmann, Gastheorie II, S. 153 (1898).

2) L. Boltzmann und H. Mache, Wied. Ann. **68**, 350 (1899).

3) G. Jäger, Wien. Ber. **105**, 15, 97 (1896).

und

$$\frac{20\,R\,T_k v_k^3}{(v_k - \frac{1}{4}b)^6} - \frac{24\,R\,T_k v_k^2}{(v_k - \frac{1}{4}b)^5} + \frac{6\,R\,T_k v_k}{(v_k - \frac{1}{4}b)^4} = \frac{6\,a}{v_k^4}$$

und daraus schließlich für v_k die quadratische Gleichung:

$$v_k^2 - \frac{3}{2}\,v_k b - \frac{15}{16}\,b^2 = 0,$$

was für v_k den Wert $v_k = 1{,}975\,b$ ergibt. Für die kritische Dichte erhält man dann die Beziehung:

$$\frac{R\,T_k}{p_k v_k} = 2{,}77,$$

was nur wenig besser mit der Beobachtung stimmt als die ursprüngliche Gleichung von **van der Waals**. Das Grenzvolum der Flüssigkeit beträgt jetzt $\frac{1}{4}\,b$ oder $0{,}127\,v_k$, was nach S. 162 viel zu klein ist. Es ist besonders instruktiv, zu bemerken, wie fundamental die Änderungen sind, welche scheinbar kleine Modifikationen in den höheren Gliedern der Reihe in der Gleichung hervorbringen; dieser Umstand rührt offenbar daher, daß das Verhältnis von b zu v gar nicht als kleine Größe zu betrachten ist, wenn man die Gleichung bis an die kritische Dichte und weiter anwenden will.

Es sollten also noch mehrere Glieder der Reihe hinzugefügt werden, ehe man eine bessere Übereinstimmung bei jedem Volumen erwarten könnte, oder es wäre dieselbe vielleicht bei Anwendung einer gebrochenen Funktion, wie in der ursprünglichen theoretischen Gestalt der Gleichung, zu erreichen; doch ist es nichts weniger als zweifelhaft, ob man sogar mit der allgemeinen Form je auskommen wird.

Vor kurzem hat **Happel**[1]) auf die verallgemeinerte Gleichung von **van der Waals** noch folgende neue Prüfungsmethode angewandt. Er betrachtet dieselbe in der sehr allgemeinen Gestalt:

$$\left(p + \frac{f(T)}{v^2}\right) = R\,T\,\varphi(v),$$

wo $\varphi(v)$ und $f(T)$ beliebige Funktionen des Volums bzw. der Temperatur darstellen; offenbar sind alle bisher betrachteten

---

[1]) H. **Happel**, Drudes Ann. **13**, 340 (1904).

Gleichungen besondere Fälle dieser allgemeinen Form. Durch Differentiation nach v bei konstanter Temperatur folgt:

$$\frac{\partial p}{\partial v_T} = RT\frac{\partial \varphi(v)}{\partial v} + \frac{2f(T)}{v^3}$$

und wenn man $f(T)$ eliminiert:

$$\left(p + \frac{v}{2}\frac{\partial p}{\partial v_T}\right) = RT\left\{\varphi(v) + \frac{v}{2}\frac{\partial \varphi(v)}{\partial v_T}\right\}.$$

Die Beziehung zeigt, daß der Ausdruck

$$\frac{p + \frac{v}{2}\frac{\partial p}{\partial v}}{T}$$

nur von dem Volum abhängt, nicht von der Temperatur. Wendet man diese Beziehung z. B. beim kritischen Volum an und bei einer Reihe von Temperaturen, so muß $\frac{1}{T}\left\{p + \frac{v}{2}\frac{\partial p}{\partial v}\right\}_{v_k}$ immer konstant gleich $\frac{p_k}{T_k}$ gefunden werden, da ja im kritischen Punkte $\frac{\partial p}{\partial v} = 0$ ist.

Aus den Beobachtungen über Kohlensäure von **Amagat** hat nun **Happel** folgende Serie von Zahlen für den fraglichen Ausdruck berechnet.

T	$\frac{1}{T}\left(p + \frac{v}{2}\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{v_k}$
304,5 K	0,239
313	0,259 0,245
373	0,303 0,274
471	0,308 0,298

Es zeigt sich also bei Kohlensäure eine deutliche Zunahme des betrachteten Ausdruckes mit steigender Temperatur und das nämliche gilt nach **Happels** Rechnungen für Sauerstoff; daraus könnte also gefolgert werden, daß die obige Form der Zustandsgleichung für die genannten Stoffe, und dann auch für alle damit korrespondierenden Substanzen ungültig ist.

Diese Prüfungsmethode und das Ergebnis bedürfen noch einer eingehenderen Betrachtung: sie machen es wahrscheinlich, daß man bei Anwendung der Gleichung von van der Waals mit einem von T abhängigen a nicht auskommt, und daß entweder die Volumfunktion im Attraktionsgliede verwickelter zu nehmen sei oder daß die Konstante des Volumgliedes b auch eine Funktion der Temperatur sein muß. In der Tat werden wir unten sehen, daß die molekulare Attraktion eine Abhängigkeit der Größe b von der Temperatur zur Folge hat. Es ist jedoch kaum wahrscheinlich, daß man ohne radikalere Modifikation der Gleichung je ein in allen Hinsichten genügendes Resultat erhalten wird: dazu weichen die wirklichen Verhältnisse in der Molekularwelt wohl zu weit von den einfachen der Gleichung unterliegenden Hypothesen (sphärische Gestalt der Moleküle, elastischer Stoß usw.) ab.

B. Theorie der molekularen Attraktion: Verbesserung der beiden Korrektionsglieder.

Untersuchen wir jetzt die Frage, wie sich die Zustandsgleichung gestalten muß, wenn man sich über die Natur der molekularen Anziehung allgemeinere Ansichten bildet. Die Herleitung des Gliedes $\frac{a}{v^2}$ nach van der Waals hängt von der Gültigkeit zweier Bedingungen ab: erstens daß die Kräfte auf ein Molekül im Inneren der Substanz sich aufheben, so daß nur die Kraft auf die Grenzschicht übrig bleibt, und zweitens, daß die Molekularkräfte derart sind, daß der fragliche resultierende Druck dem Quadrat der Dichtigkeit proportional gesetzt werden darf. Für das Sichaufheben der Kräfte im Inneren ist erforderlich, daß die Wirkungssphäre eines Moleküls noch viele andere Moleküle enthält, welche dasselbe symmetrisch umgeben. Um auch noch für die Wirkung an der Oberfläche der Substanz den Ausdruck $\frac{a}{v^2}$ zu erhalten, ist weiter nötig, daß die Moleküle in der Wirkungssphäre merklich homogen verteilt sind, und das wird nur der Fall sein, wenn, wie es Boltzmann[1]) ausdrückt,

---

[1]) L. Boltzmann, Gastheorie II, S. 5 (1898). — Ähnlich bei H. A. Lorentz, Wied. Ann. **12**, 134 (1881).

die Anziehungskraft mit wachsender Entfernung so langsam abnimmt, daß sie innerhalb Distanzen, die groß sind gegenüber der durchschnittlichen Entfernung der Moleküle, noch nahezu als konstant betrachtet werden kann. Diese Voraussetzung hat noch zur Folge, daß die Bewegungen der Moleküle durch die Kohäsionskräfte nicht merklich modifiziert werden, und daß die früher betrachtete Berechnung des Volumgliedes $(v - b)$ unverändert richtig bleibt, so daß beispielsweise die Temperatur in dieses Glied nicht eingehen kann.

Leitet man die Zustandsgleichung nach der auf S. 10, 16 angewandten Methode oder nach der im letzten Kapitel zu besprechenden Virialmethode ab, so tritt die Bedingung hinsichtlich des Sichaufhebens der Kräfte im Inneren scheinbar in den Hintergrund, aber es gelten doch wesentlich die nämlichen Bedingungen. Die Berechnung hängt nämlich jedenfalls von dem Gesamteffekt der zwischen einzelnen Volumelementen obwaltenden Anziehungen ab und diese Anziehungen können nur dann dem Quadrat der Dichtigkeit proportional gesetzt werden, wenn in beiden Elementen und dann auch überall in der Substanz die normale Dichtigkeit herrscht, und das ist nur dann merklich der Fall, wenn die Kräfte zwischen den Molekülen der obigen Voraussetzung genügen.

Die im zehnten Kapitel mitgeteilten Schätzungen über die molekularen Dimensionen und Wirkungsweite machen es wahrscheinlich, daß die obige erforderliche Bedingung sogar in ziemlich hohen Dichten der Substanzen nicht erfüllt ist und sie ist es natürlich um so weniger, je verdünnter die Substanz ist. Die Anziehungen müssen also wahrscheinlich in der Nähe eines Moleküls anomale Dichtigkeiten und Bewegungen zur Folge haben. Damit wird dann aber der Beweis der Form $\frac{a}{v^2}$ hinfällig und auch das Volumglied wird einer Modifikation bedürfen.

Auf eine weitere Einschränkung der Gültigkeit der Methode von van der Waals hat v. Smoluchowski[1]) hingewiesen: schon ganz unabhängig vom Einfluß der Anziehungskräfte zwischen den Molekülen müssen in einem System von durcheinander

---

[1]) M. v. Smoluchowski, Boltzmann-Festschrift, S. 626. Leipzig 1904.

fliegenden Molekülen zeitliche Abweichungen von gleichmäßiger Verteilung stattfinden, deren Betrag nach den Prinzipien der Wahrscheinlichkeitslehre hergeleitet werden kann. Auf die Dichtigkeit selbst, wenn man dieselbe für ein genügend großes Volum berechnet, können diese zufälligen örtlichen Verdichtungen und Verdünnungen keinen Einfluß ausüben: für dieselbe wird sich immer ein konstanter mittlerer Wert berechnen. Das Anziehungsglied aber hängt von den Quadraten der Dichtigkeiten ab, und während die Abweichungen von der mittleren Dichte selbst sich aufheben, ist das für die Quadrate derselben nicht der Fall: eine einfache Überlegung zeigt, daß diese zufälligen Dichtigkeitsänderungen eine Erhöhung des Attraktionsgliedes zur Folge haben müssen: nennen wir die normale Dichte d und die zeitliche Abweichung δ, welche gleich oft positiv wie negativ sein wird, so wäre die normale Anziehung zwischen zwei benachbarten Schichten proportional d^2, die abweichenden Anziehungen gleich oft proportional $(d + \delta)^2$ wie $(d - \delta)^2$, deren Mittel augenscheinlich größer ist als d^2. Es könnte also dieser Einfluß nur dann vernachlässigt werden, falls die Wirkungssphäre der Anziehungen groß angenommen werden könnte im Vergleich zum Raume, innerhalb dessen noch merkliche Dichtigkeitsunterschiede vorkommen. Das trifft nach früheren Schätzungen über den Radius der Wirkungssphäre, nach welchem derselbe ungefähr mit dem Durchmesser des Moleküls übereinstimmt, offenbar nicht zu.

Die Attraktion wird also durch die zufälligen Dichtigkeitsänderungen vergrößert. Nun ist nach oben noch der Umstand in Betracht zu ziehen, daß die Attraktion selbst den Molekülen eine Neigung zur Schwarmbildung verleihen muß [1]), und daß also in der Nähe eines Moleküls positive Werte von δ wesentlich häufiger vorkommen müssen als negative, wodurch offenbar das Attraktionsglied noch weiter vergrößert werden muß. Letzterer Einfluß hängt überdies von den Geschwindigkeiten der Moleküle, also von der Temperatur ab, wodurch in das fragliche Korrektionsglied der Zustandsgleichung, wie schon früher vorausgesagt werden konnte, die Temperatur eingeht.

[1]) Wenn die Moleküle einander anziehen, so ist der Zustand genau gleichmäßiger Verteilung derselben der unwahrscheinlichste von allen möglichen Verteilungen. S. Burbury, Phil. Mag. (6) **2**, 403 (412) (1901).

Je größer die Attraktionssphäre der Moleküle ist, d. h. je langsamer die Anziehung mit der Entfernung abnimmt, desto kleiner wird die erforderliche Abänderung der Zustandsgleichung; einen starken Einfluß darf man in nicht zu dichten Zuständen und bei einer Anziehung, welche sich nur auf kleinen Abständen fühlbar macht, erwarten: dann werden die Moleküle sich zu Schwärmen verdichten. Da wir über das Wirkungsgesetz der Molekularkräfte nichts Sicheres wissen, soll eine solche merkliche Gruppenbildung als möglich, sogar als wahrscheinlich angesehen werden, und ist es von hoher Wichtigkeit, den Einfluß davon auf die Zustandsgleichung zu erforschen: für diesen Zweck steht eine speziell von Boltzmann ausgearbeitete allgemeine Theorie zur Verfügung. Das sogenannte Boltzmannsche Gesetz, auf das diese Theorie geführt hat, drückt in allgemeiner Weise den Einfluß von Kräften auf die Verteilung der Moleküle aus und ist also hier unmittelbar anwendbar, wie sowohl von Reinganum[1]), wie später von v. Smoluchowski[2]) gezeigt worden ist. Letzterer, der auch den erstgenannten Einfluß in Betracht zog, findet für das Anziehungsglied in erster Annäherung die Form:

$$\frac{a}{v^2}\left[1+\frac{\alpha}{\frac{1}{v}-\frac{\gamma}{v^2 T}}\right],$$

wo α und γ gewisse, von dem Wirkungsgesetze der Kräfte abhängende Konstanten darstellen. Würde auch noch der Einfluß der Stöße in Betracht gezogen, welche offenbar das Bestreben zur Gruppenbildung verringern werden, so ergäbe sich der kompliziertere Ausdruck:

$$\frac{a}{v^2}\left[1+\frac{\alpha}{\frac{1}{v}+\frac{\varepsilon}{v^2}+\frac{\zeta}{v^3}-\frac{\gamma}{v^2 T}}\right];$$

ε und ζ sind hier gewisse unbekannte Funktionen des Molekularvolums b.

Es ergibt sich also eine komplizierte Funktion sowohl des Volums wie der Temperatur; ist das Volum unendlich groß, d. h.

---

[1]) M. Reinganum, Dissertation. Göttingen 1899; Arch. Néerl. (2) 5, 574 (1900).

[2]) l. c.

im verdünnten Gaszustande, so verschwindet das Glied überhaupt: bei genügend kleinem Volum verschwindet der Einfluß der zur Einheit addierten Funktion und gilt also die einfache Form $\frac{a}{v^2}$, wie es van der Waals ansetzte. Diese Funktion ist positiv und je höher die Temperatur, um so kleiner ist ihr Wert.

v. Smoluchowski weist noch auf die Möglichkeit hin, daß bei einem bestimmten Volum der Nenner des obigen Ausdruckes gleich Null werde, was auf Unstetigkeit hindeuten würde, und er meint, daß damit die Spaltung in Flüssigkeit und Dampf erklärt werden könnte. Diese Auffassung wäre jedoch wohl schwerlich näher zu rechtfertigen: in der Kontinuitätstheorie, wie wir dieselbe vorgeführt haben, läßt sich die Verflüssigung vollständig erklären ohne Unendlichwerden des Anziehungsgliedes, und daher ohne jede Unstetigkeit: das ist es eben, was der Theorie ihren hohen Wert verleiht.

Zustandsgleichung von Reinganum.

Reinganum, der nur den Einfluß der Anziehungen in Rechnung zog, findet das Attraktionsglied ebenfalls in der Form

$$\frac{f(v, T)}{v^2};$$

die Funktion f stellt hier ein Integral vor, welches das Wirkungsgesetz der zwischen den Molekülen tätigen Kräfte enthält und nur bei Bekanntsein dieses Gesetzes und dann auch nur für ziemlich kleine Dichtigkeiten zu berechnen ist. Aus verschiedenen den Erscheinungen entnommenen Gründen wurde nun eine Anziehung umgekehrt proportional der vierten Potenz der Entfernung angenommen und es ergab sich dann das Glied in der Gestalt einer Reihe, wie folgt:

$$f(v, T) = Rbc\left(\log\frac{c}{T} + \frac{c}{T} + \frac{1}{4}\frac{c^2}{T^2} + \cdots\right)$$ [1],

wo c eine durch die Attraktion bedingte Konstante und b in der üblichen Weise das vierfache Volum der Moleküle bedeuten. Die Funktion ist also bei obiger Annahme in ziemlich verdünnten

[1]) Arch. Néerl., l. c.

Zuständen vom Volum unabhängig. Die Beweisführung gilt jedoch nur für kleine Dichten. In einer früheren Arbeit [1]) war die Gestalt des Attraktionsgliedes auf empirischem Wege bestimmt, wie weiter unten angegeben werden soll.

Es kommt der obigen Temperaturfunktion im Anziehungsgliede der Nachteil zu, daß dieselbe für hohe Temperatur nach $-\infty$ konvergiert; dieser Mangel ist die Folge der der Einfachheit halber angenommenen Hypothese einer molekularen Anziehung, welche genau der vierten Potenz der Entfernung umgekehrt proportional ist: man braucht nur statt 4 für den Exponenten der Anziehung die Größe $4+\delta$, wo δ eine beliebig kleine Zahl darstellt, anzunehmen, um eine Funktion zu erhalten, welche einer endlichen Grenze zustrebt. Die Abhängigkeit des fraglichen Gliedes von der Temperatur ergibt sich durch Differenzierung der Funktion, wie folgt:

$$\frac{\partial f}{\partial T} = -\frac{Rbc}{T} e^{\frac{c}{T}}.$$

Die Attraktion nimmt daher mit steigender Temperatur fortwährend ab, wie man es nach der Theorie auch erwarten könnte.

Reinganum hat weiter die von den anziehenden Kräften herrührende Modifikation des Volumgliedes $(v-b)$ ausgerechnet; daß eine solche auftritt, kann wieder leicht gezeigt werden [2]). Jenen Kräften zufolge müssen sich die Moleküle in ihrer gegenseitigen Nähe verdichten und dadurch werden die Stöße etwas wahrscheinlicher und daher häufiger: nun hängt, wie früher gezeigt wurde, die Volumkorrektion b von diesen Stößen ab und muß daher nach einem ganz bestimmten Gesetze vergrößert erscheinen; das Gesetz hängt, wie die Verdichtungen selbst, von

[1]) Dissertation, s. o.

[2]) Auch schon von W. Sutherland [Phil. Mag. (5) **36**, 507 (1893)] versucht. Es sei nebenbei bemerkt, daß diese Korrektion in b wieder mit einer korrespondierenden Änderung in der mittleren Weglänge zusammengeht: auch diese wird also von der Temperatur abhängig, und es erklärt sich daraus z. B. das Abhängigkeitsgesetz zwischen Reibungskonstante und Temperatur. Vgl. darüber noch M. Reinganum, Physik. Zeitschr. **2**, 241 (1901); Drudes Ann. **10**, 334 (1903). — Lord Rayleigh, Proc. R. S. L. **66**, 68 (1900); **67**, 137 (1901). — P. Breitenbach, Drudes Ann. **5**, 166 (1901). — H. Schultze, Drudes Ann. **5**, 140 (1901).

der Temperatur und dem Wirkungsgesetze der Kräfte ab. Aus der Boltzmannschen Theorie folgt, daß b mit dem Faktor $e^{\frac{c}{T}}$ zu multiplizieren ist; c hat hier die nämliche Bedeutung wie oben im Attraktionsgliede. Der fragliche Einfluß wird also wieder um so kleiner, je höher die Temperatur ist. Die Zustandsgleichung in der Lorentzschen Gestalt wird jetzt:

$$\left(p + \frac{f(T)}{v^2}\right)v = R\,T\left(1 + \frac{b}{v}\,e^{\frac{c}{T}}\right).$$

Dieselbe enthält nur drei Konstanten und verträgt sich daher mit dem Gesetze der korrespondierenden Zustände. Die Gleichung ist jedoch, gerade wie die von Lorentz, nur vom zweiten Grade in v und ist also nur in einiger Entfernung vom Kondensationsgebiet brauchbar. Auf S. 164 wurde schon die Anwendung der Gleichung auf Isopentan besprochen.

Die Gleichung liefert einen einfachen Ausdruck für die innere Ausdehnungswärme: berechnet man nämlich, wie früher für denselben Zweck, den Ausdruck $\frac{\partial \varepsilon}{\partial v_T}$, so ergibt sich:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial v_T} = T\frac{\partial p}{\partial T_v} - p = T\left[-\frac{1}{v^2}\,\frac{\partial f}{\partial T} + \frac{R}{v}\left(1 + \frac{b}{v}\,e^{\frac{c}{T}}\right) - \frac{R\,b\,c}{v^2\,T}\,e^{\frac{c}{T}}\right] - ;$$

es heben sich hier, dem obigen Ergebnis für $\frac{\partial f(T)}{\partial T}$ zufolge, zwei Glieder auf und es wird also einfach:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial v_T} = \frac{f(T)}{v^2} \quad \text{und} \quad \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = f(T)\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right),$$

genau wie bei Anwendung der ursprünglichen Zustandsgleichung. Dieser bemerkenswerte Umstand hängt wieder mit der willkürlichen Hypothese über die molekularen Kräfte zusammen.

Wir haben schon gesehen, daß das Volumglied in der Gleichung von Lorentz ungenau ist; wendet man dasselbe jedoch in mehr komplizierter Gestalt an, so läßt sich die obige Korrektion nicht in so einfacher Weise streng anbringen; doch erhält man eine näherungsweise richtige Gleichung, wenn man auch dann einfach b mit dem obigen Faktor $e^{\frac{c}{T}}$ multipliziert. Ein voll-

ständiger Ausdruck, könnte man einen solchen aufstellen, würde den Umstand zutage treten lassen, daß bei kleinem Volumen oder hohen Dichtigkeiten der Einfluß der Schwarmbildung allmählich verschwindet. Wendet man die angenäherte Rechnung auf die Zustandsgleichung von Jäger (oben, S. 169) an, so ergibt sich:

$$\left(p + \frac{f(Tv)}{v^2}\right)\left(v - \frac{1}{4}\,b\,e^{\frac{c}{T}}\right)^4 = R\,T v^3.$$

In dieser Form wurde die Gleichung von Reinganum[1]) für numerische Berechnung verwendet. Werden auch die höheren Dichtigkeiten in Betracht gezogen, so muß c als Volumfunktion angesehen werden und es gilt dann die eben mitgeteilte Gestalt der Attraktionsfunktion auch nicht; es war also erforderlich, für beide Funktionen empirisch geeignete Ausdrücke aufzustellen, und es wurde Reinganum schließlich auf folgende Zustandsgleichung geführt:

$$\left(p + \frac{a'}{v^2}\right)(v - b')^4 = R\,T v^3,$$

wo

$$\frac{0{,}0345\,a\left[(v-2\beta)^3 + 12{,}2\,\frac{\beta^4}{v}\right]}{\beta\,v^3 R\,T} \qquad \frac{0{,}0726\,a\left[(v-2\beta)^3 + 3{,}34\,\frac{\beta^4}{v}\right]}{\beta\,v^3 R\,T}.$$

$$= a\,e \qquad\qquad b' = \beta\,e$$

Die Gleichung enthält drei unabhängige Konstanten und es ist also das Gesetz der korrespondierenden Zustände erfüllt.

Die Rechnungen mit dieser Gleichung sind leider sehr kompliziert. Reinganum hat dieselbe in verschiedener Weise geprüft. Zunächst wurde nach der Methode von Raveau nach der Gleichung mit willkürlich angenommenen Werten der drei Konstanten ein logarithmisches Isothermennetz entworfen und dasselbe mit dem empirischen Netze von Kohlensäure verglichen: es ergab sich eine vorzügliche Übereinstimmung. Diese Übereinstimmung schließt augenscheinlich eine Reihe von besonderen Eigenschaften ein, beispielsweise die Übereinstimmung der kritischen Dichte mit dem experimentellen Wert, d. h. die Gleichung ergibt $\frac{R\,T_k}{p_k\,v_k} = 3{,}8$ usw.

---

[1]) Dissertation, l. c.

Zweitens wurde die Gleichung im Kondensationsgebiete geprüft, indem das theoretische Isothermennetz nach der Gleichung genau gezeichnet wurde und durch Ausprobieren mittels des Planimeters die Kondensationslinien aufgefunden wurden (S. 90). Auf diese Weise ergab sich folgende Tabelle, welche sich der Tabelle für Fluorbenzol gut anschließt.

	Zustandsgleichung			Fluorbenzol		
ϑ	π	ω_1	ω_2	π	ω_1	ω_2
1	1	1	1	1	1	1
0,95	0,72	0,56	2,87	0,68	0,57	2,82
0,90	0,51	0,48	4,63	0,47	0,51	4,16
0,85	—	—	—	0,31	0,46	8,12
0,81	0,23	0,42	11,00	—	—	—
0,80	—	—	—	0,18	0,44	13,1
0,75	—	—	—	0,12	0,42	23,7
0,71	—	0,38	—	—	—	—
0,70	—	—	—	—	0,40	—

Was die Berechnung des Grenzvolums der Flüssigkeit anbetrifft, so sei bemerkt, daß nach der Theorie die Exponentialfaktoren in a und b für hohe Dichtigkeiten der Einheit gleich werden und daher aus der Gleichung verschwinden müssen; es würde somit das Grenzvolum durch die Größe β dargestellt werden. Es ergeben sich jedoch für diese Größe Werte, welche ungefähr den siebenten Teil des kritischen Volums betragen, statt ein Viertel, wie es die Beobachtungen zu liefern scheinen. Hierauf und auf die weiteren von Reinganum angestellten Rechnungen soll nicht weiter eingegangen werden.

Andere Berechnung des Attraktionsgliedes: Einfluß des Kraftgesetzes.

Man hat die Gestalt des Attraktionsgliedes noch auf andere Weise zu berechnen versucht: nach den bisher besprochenen Rechnungsmethoden der kinetischen Theorie wird bei der Berechnung der Attraktion auf ein Molekül die Verteilung der übrigen Moleküle gleichsam als kontinuierlich angenommen mit einer in jedem Punkte bestimmten Dichte. Diese Behandlungsweise scheint

beim ersten Anblick dem Charakter der Molekularhypothese, welche eben Diskontinuität voraussetzt, zu widerstreiten [1]). Nun ist jedoch die Theorie unter konsequentem Festhalten an der Idee der Diskontinuität nur dann durchzuführen, wenn man die Moleküle als ruhend und dann auch gleichmäßig verteilt ansieht, und diese Annahme kann jedenfalls nicht auf richtige Ergebnisse führen. Den raschen und fortwährend schnell wechselnden Bewegungen der Moleküle kann man aber wenigstens mit großer Annäherung gerecht werden durch die gewöhnliche Annahme einer quasi kontinuierlichen Verteilung, so daß die obige Kritik wohl nicht gerechtfertigt ist.

Wir wollen noch kurz angeben, wie man einen Ausdruck für das Attraktionsglied in der Hypothese ruhender und sich nach einem bestimmten Gesetze anziehender Moleküle erhalten kann: es sei das Gesetz durch die Formel $\frac{f}{r^n}$ ausdrückbar, wo r die Distanz zweier Moleküle und f und n Konstanten darstellen. Berechnen wir nun, wie auf S. 10, 16, den Druck an einer Fläche im Inneren eines Stoffes: für das Anziehungsglied kommt es auf die Anziehung zwischen den Molekülen auf beiden Seiten dieser Fläche an. Ändert sich das Volum im Verhältnis $1 : v$, so mögen dadurch die Distanzen wie $1 : l$ vergrößert werden, und es ist offenbar $l^3 = v$. Die Zahlen der beiden Molekülgruppen in den an die Fläche grenzenden prismatischen Räumen werden nun augenscheinlich im Verhältnis $1 : l^2$ verkleinert und die Anziehung zwischen bestimmten Molekülzahlen im Verhältnis $1 : l^n$; als Gesamteffekt ergibt sich daher eine Verkleinerung der Attraktion im Verhältnis $1 : l^{n+2} = 1 : v^{\frac{n+2}{3}}$ und die Abhängigkeit des fraglichen Attraktionsgliedes vom Volum wird durch die Form $\frac{a}{v^{\frac{n+2}{3}}}$ auszudrücken sein.

Ziehen sich daher die Teilchen nach Newtons Gesetze an, so wäre n gleich 2 und das Glied hätte die Gestalt $\frac{a}{v^{4/3}}$: die van der Waalssche Form ergibt sich nur bei $n = 4$, also bei

[1]) O. Tumlirz, Wien. Ber. **111**, 524 (1902).

einer Anziehung der vierten Potenz der Entfernungen umgekehrt proportional.

Zusammenhang mit der potentiellen Energie der Moleküle.

Das nämliche Resultat kann auch nach anderen Methoden erhalten werden: beispielsweise kann man die potentielle Energie des Molekularsystems berechnen: dieselbe ergibt sich bei einem Anziehungsgesetz $\frac{f}{r^n}$ der $(n-1)$ten Potenz der Entfernungen r umgekehrt proportional oder proportional $\frac{1}{v^{\frac{n-1}{3}}}$; setzt man dann die Änderung der potentiellen Energie der Moleküle bei einer Volumänderung, wie es bei ruhenden Molekülen erlaubt ist, der Arbeit des Kohäsionsdruckes gleich (Kohäsionsdruck = Anziehungsglied in der Zustandsgleichung), so findet man für letzteren wieder den Ausdruck $\frac{a}{v^{\frac{n+2}{3}}}$ [1]).

Man erhält naturgemäß ein anderes Resultat, wenn man nach obigem eine quasi kontinuierliche Verteilung der ein bestimmtes Molekül umgebenden Substanz annimmt [2]); am besten bedient man sich der Virialgleichung (Kap. XIV): es ergibt sich dann das Attraktionsglied in der Gestalt eines Integrals, nämlich bei einem Anziehungsgesetz $f(r)$:

$$P = \frac{2\pi}{3v^2}\int_s^\infty r^3 f(r)\,dr$$

und für $f(r) = \frac{f}{r^n}$

$$P = \frac{2\pi f}{3v^2}\int_s^\infty \frac{dr}{r^{n-3}}.$$

---

[1]) J. W. Mellor, Phil. Mag. (6) 3, 423 (1902). — J. E. Mills, Journ. phys. Chem. 6, 209 (1902). — R. Malmström, Drudes Ann. 18, 413 (427) (1905).

[2]) W. Sutherland, Phil. Mag. (5) 22, 81 (1886); 24, 113 (1887). — G. Bakker, Dissertation, Amsterdam 1888 u. a. Zeitschr. f. phys. Chem. 21, 497 (1896).

wo die untere Integrationsgrenze s den Durchmesser des Moleküls, d. h. die kleinste Distanz zwischen zwei Molekülen, darstellt. Nur für n größer als 4 erhält das Glied einen endlichen Wert und es gilt dann die Form $\frac{a}{v^2}$. Für $n = 4$ ergibt sich der Ausdruck $\frac{2\pi f}{3 v^2} \log \frac{\infty}{s}$, welcher unendlich groß ist, und das nämliche gilt auch für n kleiner als 4; diese Anziehungsgesetze sind also nicht brauchbar. Man braucht jedoch für n nur einen um ein äußerst Kleines größeren Wert als 4 anzunehmen, um wieder ein endliches Attraktionsglied zu erhalten. Außerdem hängt das Unendlichwerden des Ausdrucks auch wohl damit zusammen, daß die ganze Rechnungsweise keine absolut genaue ist.

Es sei noch dazu bemerkt, daß nach letzterer Theorie die Arbeit, welche bei einer Volumänderung der Substanz von den inneren Kräften geleistet wird, oder auch, was auf dasselbe hinauskommt, die Änderung der potentiellen Energie der Moleküle nicht ohne weiteres als die Arbeit eines an der Oberfläche angreifenden Kohäsionsdrucks aufgefaßt werden darf: für die Energie der Moleküle ergibt sich der Ausdruck [1]):

$$W = -2\pi \frac{1}{v} \int_s^\infty r^2 \int_r^\infty f(r)\, dr$$

und für $f(r) = \frac{f}{r^n}$

$$-\frac{2\pi f}{(n-1)v} \int_s^\infty \frac{dr}{r^{n-3}}$$

und daraus für die Energievermehrung bei einer Ausdehnung durch Differentiation:

$$\frac{\partial W}{\partial v} = \frac{2\pi f}{(n-1)v^2} \int_s^\infty \frac{dr}{r^{n-3}}.$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit dem oben für das Anziehungsglied erhaltenen, so ersieht man, daß die beiden nur für $n - 1 = 3$ oder $n = 4$ übereinstimmen: hiernach wäre also die

[1]) Bakker, l. c.

gewöhnliche Auffassung des Anziehungsgliedes in der Zustandsgleichung als die eines Molekulardrucks nur bei letzterem Anziehungsgesetze zwischen den Molekülen gerechtfertigt. Mit diesem Resultate der molekularen Theorie sei noch das von der Thermodynamik gelieferte und früher mehrfach angewandte Ergebnis betreffs des nämlichen Problems verglichen: nach demselben ist im allgemeinen:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial v_T} = T \frac{\partial p}{\partial T_v} - p$$

und daraus folgert man sofort mit Hilfe der Zustandsgleichung

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial v_T} = \frac{a}{v^2},$$

falls nur sowohl a wie b keine Funktionen der Temperatur sind; diese Beziehung ist offenbar mit dem Obigen nahe verwandt.

In Reinganums Theorie (oben, S. 176 ff.), wo noch die ungleichmäßige Verteilung der Moleküle in Betracht gezogen wird, erscheint der Ausdruck unter dem Integralzeichen mit einer Exponentialfunktion multipliziert, welche der Theorie von Boltzmann entnommen wurde. Das Integral läßt sich nun nicht mehr im allgemeinen auswerten und wird wegen des Exponentialfaktors sowohl von der Temperatur wie von dem Volum abhängig, wie schon oben angegeben wurde. Für ziemlich große Volumina fällt die Abhängigkeit vom Volum fort und es gilt dann wieder die van der Waalssche Form $\frac{a}{v^2}$, wo a nur Temperaturfunktion ist; wird dann auch wieder $f(r) = \frac{f}{r^4}$ gesetzt, so wird man auf den nämlichen Zusammenhang zwischen Anziehungsglied und potentielle Energie geführt, wie oben in der einfacheren Theorie.

Kraftgesetz von van der Waals.

Anstatt eines Kraftgesetzes von der Gestalt $\frac{f}{r^n}$ können auch andere Beziehungen angenommen und bei den obigen Berechnungen des Anziehungsgliedes und der Energie eingesetzt werden;

es sei speziell auf eine von van der Waals[1]) in seiner Kapillartheorie vorgestellte Beziehung hingewiesen. Nach derselben hätte man

$$\varphi(r) = \int_r^\infty f(r)\,dr = f\frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r} \quad \text{oder} \quad f(r) = \frac{f(r+\lambda)}{\lambda r^2} e^{-\frac{r}{\lambda}}.$$

Nach dieser Formel nimmt die Anziehung der Moleküle mit ihrer Distanz ab, und zwar bei einem kleinen Werte der Konstante λ äußerst rasch, was mit der Natur der Molekularwirkungen besser übereinzustimmen scheint als eine Anziehung, welche einfach einer bestimmten Potenz der Distanz umgekehrt proportional ist. Das Gesetz ist von van der Waals selbst sowie von Bakker und Reinganum angewandt worden: wir begnügen uns hier mit einem Hinweis auf diese Arbeiten.

Weitere Untersuchungen.

Ausführliche Untersuchungen, welche mit dem Wirkungsgesetz $\frac{f}{r^4}$ ansetzen, sind von Sutherland und Goebel publiziert worden. Sutherland[2]) wurde ursprünglich bei einer Diskussion der Expansionsversuche von Joule und Kelvin auf dieses Gesetz geführt; als er nämlich aus dem Wärmeeffekt bei diesen Versuchen die Änderungen der potentiellen Energie der Moleküle berechnete, fand er dieselben der Druckdifferenz bei den Versuchen proportional und (wenigstens bei Luft) der absoluten Temperatur umgekehrt proportional: nach den Gasgesetzen darf aber für $\frac{p_1 - p_2}{T}$ näherungsweise $\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}$ gesetzt werden, d. h. die potentielle Energie ist dem Volum umgekehrt proportional. Wir haben oben gesehen, daß dieses Abhängigkeitsgesetz einerseits mit einer molekularen Anziehung $\frac{f}{r^4}$ in Zusammenhang gebracht werden kann und andererseits auch mit der van der Waalsschen Form

[1]) J. D. van der Waals, Zeitschr. f. physik. Chem. **13**, 652 (702) (1894); vgl. Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) **30**, 285 (1890).

[2]) W. Sutherland, l. c. und Phil. Mag. (5) **35**, 211; **36**, 150 (1893).

des Attraktionsgliedes in Übereinstimmung ist. Sutherland wird dann auch auf eine mit der van der Waalsschen identische Zustandsgleichung geführt [1]). Bei der Prüfung dieser Gleichung stößt er dann wieder auf die bekannten Abweichungen zwischen Gleichung und Experiment und schreibt dieselben einem Zusammenfallen von Molekülen zu, eine Hypothese, welche nach unseren obigen Auseinandersetzungen (S. 139) wohl nicht zutreffen dürfte. Da es ihm nicht gelingt, das Verhalten der Substanzen vollständig mittels einer einzigen Gleichung wiederzugeben, so werden für jede Substanz drei verschiedene Gleichungen angewandt [2]), eine bei großen Volumen, welche bisweilen folgende Gestalt hat:

$$\left\{p + \frac{l}{v(v+k)}\right\} v = R\,T\left(1 + \frac{2\,k}{v+k}\right)$$

und also etwas verwickelter ist als die Gleichung von van der Waals, eine zweite, welche in der Nähe des kritischen Volums gelten soll,

$$\left\{p + \frac{l}{v\,(v+k)}\right\} v = R_1\,T\left(1 + \frac{\sqrt{T}}{B}\,\frac{k_1 - v}{v - \beta}\right)$$

und schließlich die Gleichung

$$\left(p + \frac{l}{2\,v^k}\right) v = R_1\,T\left(1 + \frac{\sqrt{T}}{B}\,\frac{k_1 - v}{v - \beta}\right)$$

für die kleinsten Volumina. Für die Anwendung dieser Gleichungen müssen wir auf die ursprünglichen Abhandlungen verweisen.

Goebel [3]) geht von der obigen statischen Betrachtung der Molekülsysteme aus, welche, wie wir gesehen haben, für $f(r) = \frac{f}{r^4}$ auf das Glied $\frac{a}{v^2}$ führt; da die Rechnung mit größerer Genauigkeit durchgeführt wird, so kommt wegen des Volums der Moleküle im Nenner des Attraktionsgliedes noch eine Größe hinzu, und er schreibt also die Gleichung wie folgt:

$$\left\{p + \frac{a}{(v-\alpha)^2}\right\}(v - b) = R\,T.$$

[1]) l. c., S. 222.

[2]) l. c., S. 229.

[3]) J. B. Goebel, Zeitschr. f. physik. Chem. **47**, 471; **49**, 129 (1904).

Für einige Gase (Kohlendioxyd, Äthylen, Stickoxydul) wurde diese Gleichung ziemlich genau erfüllt: für andere dagegen (Stickstoff, Sauerstoff, Luft) war noch eine weitere Modifikation erforderlich, welche Goebel im Gliede $(v - b)$ anbringt; er setzt nämlich:

$$\left\{p + \frac{a}{(v - \alpha)^2}\right\}(v - b_0 + b_1 p) = R\,T.$$

Hier tritt in das Volumglied der Druck p wieder ein, was eine nicht zu empfehlende Komplikation der Gleichung zur Folge hat.

Vielleicht kommt dem obigen Anziehungsgesetz — der vierten Potenz der Distanz umgekehrt proportional — eine spezielle Bedeutung zu. Reinganum[1]) und Sutherland[2]) haben darauf hingewiesen, daß sich auf dem Boden der modernen Elektronentheorie dieses Gesetz in erster Annäherung ergeben wird; denkt man sich nämlich die gleichen positiven und negativen Ladungen im Molekül teilweise oder ganz in Punkten konzentriert, so wird sich das Molekül näherungsweise wie ein elektrisches Doublet verhalten müssen, und daraus geht unmittelbar das fragliche Attraktionsgesetz zwischen zwei Molekülen hervor, genau wie für zwei kleine Magnete.

Bohl[3]) hat einmal aus Beobachtungsdaten das Newtonsche Gesetz für die Molekularwirkungen gefolgert. Er setzte allgemein $f(r) = \frac{f}{r^n}$, und da er bei seinen Betrachtungen die mehrfach erwähnte statische Anschauungsweise vertritt, so wird wieder die potentielle Energie der Moleküle proportional $\frac{1}{r^{n-1}}$ oder $\frac{1}{v^{(n-1)/3}}$. Da er sich die Moleküle als ohne Ausdehnung punktförmig dachte, kam auch keine Volumkorrektion in Verwendung, und seine Hypothesen führen also auf die Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^{(n+2)/3}}\right) v = R\,T,$$

---

[1]) M. Reinganum, Physik. Zeitschr. 2, 241 (1901); Drudes Ann. 10, 334 (1903).

[2]) W. Sutherland, Phil. Mag. (6) 4, 625 (1902).

[3]) P. Bohl, Wied. Ann. 36, 334 (1889).

woraus u. a. folgende Beziehung hervorgeht:

$$\frac{pv}{T} = R - \frac{a}{T v^{(n-1)/3}};$$

Bohl selbst, indem er sich mit einer allgemeineren Gleichung begnügt, findet:

$$\frac{pv}{T} = f\,(T^{3/(n-1)} v),$$

was mit ersterer Beziehung in Einklang ist. Um n zu berechnen, vergleicht er nun bei verschiedenen Substanzen, z. B. Kohlendioxyd nach den Versuchen von Amagat, Zustände, bei denen $\frac{pv}{T}$ und daher nach der Gleichung auch $T^{3/(n-1)} v$ jedesmal denselben Wert haben; jedes dieser Paare von Zuständen ergibt dann unmittelbar einen Wert für n. In verschiedenen Fällen ergab sich n ziemlich nahe gleich 2, was also auf die Gültigkeit des Newtonschen Anziehungsgesetzes hinweisen würde: auch aus den Versuchen von Joule und Kelvin erhielt er für n ungefähr denselben Wert. Das Ergebnis ist jedoch wohl nur zufällig und würde sich nicht bestätigen, falls andere Drucke und Dichten gewählt würden: außerdem ist die Theorie, welche auf obige Beziehung führt, nicht streng, da erstens das Volum der Moleküle vernachlässigt wurde und zweitens, wie oben gezeigt wurde, die verwendete Theorie der molekularen Energie nicht einwurfsfrei ist.

Auch Mills [1]) leitete nach den nämlichen Prinzipien für die Molekularkräfte das Newtonsche Wirkungsgesetz ab, indem er bei verschiedenen Substanzen die innere latente Wärme, welche ja nach früheren Ausführungen mit der inneren Energie nahe zusammenhängt, einer Berechnung unterzog, während Müller-Erzbach [2]) bei seinen Untersuchungen über Absorption auf das nämliche Gesetz geführt wurde.

Literatur.

Herleitung der van der Waalsschen Gleichung und Bedeutung von *b*.

J. D. van der Waals, Dissertation. Leiden 1873; Kontinuität I, S. 41, 45, 60. Leipzig 1899

[1]) J. E. Mills, Journ. phys. Chem. **6**, 209 (1902).

[2]) W. Müller-Erzbach, Wied. Ann. **28**, 684 (1886); **58**, 736 (1896); **67**, 899 (1899).

J. C. Maxwell, Nature **10**, 477 (1874).

H. A. Lorentz, Wied. Ann. **12**, 127, 660 (1881); Zeitschr. physik. Chem. **7**, 36 (1891).

O. E. Meyer, Gastheorie.

E. Heilborn, Exners Rep. **27**, 369 (1891).

Ph.-A. Guye, Arch. Genève (3) **23**, 197 (1890); **31**, 176 (1894).

P. G. Tait, Trans. R. S. E. **36**, 257 (1892); Nature **44**, 546, 627; **45**, 199 (1891).

Lord Rayleigh, Nature **44**, 499, 597; **45**, 80 (1891).

D. J. Korteweg, Nature **45**, 152, 277 (1891/92); Kon. Akad. Amsterdam **10**, 362 (1901/02).

G. J. Kool, Arch. Genève (3) **27**, 474; **28**, 71 (1892).

L. Boltzmann, Gastheorie II, S. 7, 139 (1899).

Ph. A. Kohnstamm, Kon. Ak. Amsterdam, April 1904, S. 961; Journ. de chim. phys. **3**, 665 (1905).

Genauere Theorie der Volumkorrektion.

M. Kamerlingh Onnes, Kon. Akad. Amsterdam 1881, p. 21 [Arch. Néerl. **30**, 101 (1896)].

W. Sutherland, Phil. Mag. (5) **36**, 507 (1893).

G. Jäger, Wien. Ber. **105**, 15, 97 (1896).

L. Boltzmann, Gastheorie II, S. 153, 164. Leipzig 1899; Kon. Akad. Amsterdam **7**, 477 (1898/99).

J. D. van der Waals, Kontinuität I, S. 164 (1899); Kon. Akad. Amsterdam **7**, 537 (1898/99).

J. J. van Laar, Arch. Teyler (2) **6**, 1 (1899); **7**, 185 (1901).

M. Reinganum, Dissertation, S. 58. Göttingen 1899; Drudes Ann. **6**, 533, 549 (1901).

J. D. van der Waals jr., Arch. Néerl. (2) **8**, 285 (1903); Physik. Zeitschr. **5**, 20 (1904).

H. Happel, Ann. d. Phys. **21**, 342 (1906).

Prüfung und Anwendung der verbesserten Gleichung.

L. Boltzmann, Gastheorie II, S. 153. Leipzig 1898.

L. Boltzmann und H. Mache, Wied. Ann. **68**, 350 (1899).

C. Dieterici, Wied. Ann. **69**, 685 (1899); Drudes Ann. **12**, 144 (1903).

J. D. van der Waals, Boltzmann-Festschr., S. 305. Leipzig 1904.

H. Happel, Drudes Ann. **13**, 340 (1904); **21**, 342 (1906).

C. H. Brinkman, Dissertation, S. 28. Amsterdam 1904.

Allgemeine Theorie des Attraktionsgliedes und dessen Zusammenhang mit der potentiellen Energie der Moleküle.

H. A. Lorentz, Wied. Ann. **12**, 660 (1881).

W. Sutherland, Phil. Mag. (5) **22**, 81 (1886); **24**, 113, 168 (1887); **35**, 211 (1893); **36**, 150 (1893).

G. Bakker, Dissertation. Amsterdam 1888; Zeitschr. phys. Chem. **21**, 497 (1896); **22**, 277 (1897); Journ. de phys. (3) **7**, 511 (1898).
P. Bohl, Wied. Ann. **36**, 334 (1889).
B. Weinstein, Wied. Ann. **54**, 544 (1895).
M. Reinganum, Dissertation. Göttingen 1899; Arch. Néerl. (2) **5**, 574 (1900); Drudes Ann. **6**, 533 (1901).
S. H. Burbury, Phil. Mag. (6) **2**, 403 (1901).
J. W. Mellor, Phil. Mag. (6) **3**, 423 (1902).
J. E. Mills, Journ. phys. Chem. **6**, 209 (1902).
O. Tumlirz, Wien. Ber. **111**, 524 (1902).
M. v. Smoluchowski, Boltzmann-Festschr., S. 626. Leipzig 1904.
J. B. Goebel, Zeitschr. physik. Chem. **47**, 471; **49**, 129 (1904).
R. Malmström, Drudes Ann. **18**, 413 (427) (1905).
K. Fuchs, Ann. d. Phys. **21**, 814, 825 (1906).

Allgemeine kinetische Theorie der Zustandsgleichung.

L. Natanson, Wied. Ann. **33**, 683 (1888).
P. G. Tait, Trans. R. S. E. **36**, 257 (1891).
P. A. Leray, Ann. chim. phys. (6) **25**, 89 (1892).
B. Weinstein, Wied. Ann. **54**, 544 (1895).

Dreizehntes Kapitel.

Fortsetzung.

Weitere Zustandsgleichungen.

Die obigen Theorien haben uns wenigstens so viel gelehrt, daß die Endgestalt der Zustandsgleichung schon bei ziemlich einfachen Grundhypothesen sehr verwickelt werden kann und einstweilen nicht mit Genauigkeit festzusetzen ist. Diese Unsicherheit wird noch verstärkt, wenn man beachtet, daß der zusammengesetzte Bau der Moleküle noch gar nicht in Betracht gezogen wurde: man darf mit gutem Grunde erwarten, daß die dadurch bedingten Modifikationen der Zustandsgleichung hauptsächlich bei hohen Dichtigkeiten von Einfluß sein werden: diese Erwartung wird durch die früher erledigten Abweichungen vom Gesetz der korrespondierenden Zustände bestätigt.

Beim Auffinden einer genauen, für praktische Zwecke brauchbaren Zustandsgleichung ist man unter diesen Umständen gewissermaßen gezwungen, mit Verlassen des rein theoretischen Weges mehr oder weniger empirisch zu verfahren, wie es in den meisten oben erläuterten Gleichungen schon der Fall war. Wo die Theorie uns einstweilen eine genaue Antwort verweigert, müssen wir uns anderweitig zu behelfen versuchen, und wir wollen jetzt die wichtigsten weiteren Versuche in Augenschein nehmen.

Gleichung von Clausius.

Clausius[1]) suchte schon sehr früh eine Verbesserung der van der Waalsschen Gleichung in einer Abänderung des Attraktionsgliedes $\frac{a}{v^2}$; er schrieb dafür

$$\frac{a}{T}\frac{1}{(v+c)^2};$$

dieser Ausdruck unterscheidet sich vom ursprünglichen außer durch die Einführung einer Abhängigkeit von der Temperatur noch besonders durch Addition einer Konstanten zu v. Clausius hat letztere Abänderung nicht genügend motiviert, aber in Anbetracht der später angestellten und oben erledigten theoretischen Untersuchungen ist jetzt gegen dieselbe vom theoretischen Gesichtspunkte nichts einzuwenden. Wir haben aber schon gesehen, daß die Einfügung einer neuen, für jeden Stoff charakteristischen Konstanten sich nicht mit einer genauen Erfüllung des Gesetzes der korrespondierenden Zustände verträgt. Um letzteres Gesetz aufrecht zu erhalten, sollten, wie zuerst von Kamerlingh Onnes[2]) gezeigt wurde und auch aus der allgemeinen Überlegung auf S. 157 folgt, die Volumkonstanten c und b in einem konstanten, von der Natur der Substanzen unabhängigen Verhältnis zueinander stehen. Beim Berechnen der kritischen Größen können wir das noch einmal kurz zeigen. Der Allgemeinheit wegen schreiben wir statt $\frac{a}{T}$ den Ausdruck $f(T)$, da noch andere

---

[1]) R. Clausius, Wied. Ann. 9, 337 (1880).

[2]) H. Kamerlingh Onnes, Verhandl. Kon. Ak. v. Wet. Amsterdam 21 (1881) [Arch. Néerl. 30, 101, (1896)].

Temperaturfunktionen versucht worden sind, und daher für die Zustandsgleichung:

$$\left\{p + \frac{f(T)}{(v + c)^2}\right\}(v - b) = R\,T.$$

Nach den bei der Herleitung der kritischen Größen immer in Verwendung kommenden Gleichungen erhalten wir daraus die Beziehungen:

$$-\frac{R\,T_k}{(v_k - b)^2} + \frac{2\,f(T_k)}{(v_k + c)^3} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{2\,R\,T_k}{(v_k - b)^3} - \frac{6\,f(T_k)}{(v_k + c)^4} = 0,$$

und daraus leicht durch Division und Substitution:

$$v_k = 3\,b + 2\,c, \qquad \frac{R\,T_k}{f(T_k)} = \frac{8}{27\cdot(b + c)}, \qquad \frac{p_k}{R\,T_k} = \frac{1}{8}\,\frac{1}{b + c}.$$

Nach van der Waals [1]) kann man auch einfacher verfahren, indem man eine neue Veränderliche

$$v' = v + c$$

einführt. Die Gleichung schreibt sich dann wie

$$\left\{p + \frac{f(T)}{v'^2}\right\}\{v' - (b + c)\} = R\,T,$$

welche jetzt die nämliche Gestalt hat wie die Zustandsgleichung von van der Waals mit von der Temperatur abhängigem a; wir können daher unmittelbar den Wert des kritischen Volums hinschreiben, nämlich:

$$v'_k = 3\,(b + c) \quad \text{oder} \quad v_k = 3\,b + 2\,c$$

wie oben, und ebenso die beiden übrigen Gleichungen.

Nun muß nach dem Gesetze der übereinstimmenden Zustände unter anderen $\frac{R\,T_k}{p_k v_k}$ eine konstante Größe sein; in diesem Falle ist

$$\frac{R\,T_k}{p_k v_k} = \frac{8\,(b + c)}{3\,b + 2\,c},$$

welche Größe nur konstant ist, falls b und c zueinander proportional sind. Schreiben wir daher $c = d \times b$, so wird:

$$\frac{R\,T_k}{p_k v_k} = \frac{8\,(1 + d)}{3 + 2\,d}.$$

[1]) J. D. van der Waals, Kontinuität I, S. 139 (1899).

Für viele Stoffe ist das Verhältnis bekanntlich gleich 3,75, was für d den Wert 6,5 erfordert; der höchste Wert des Ausdruckes ergibt sich für $d = \infty$, nämlich 4. Für $d = 0$ kommt man auf den ursprünglichen Wert der van der Waalsschen Gleichung, 2,67, zurück. Bei Kohlensäure, wo das Verhältnis gleich 3,5 ist, wäre $d = 3{,}5$; offenbar ergeben kleine Unterschiede im Verhältnis relativ sehr große Änderungen in d, und es ist von einer Konstanz des Verhältnisses $c:b$ eigentlich gar nicht die Rede, und kann man vom Standpunkte der Beobachtung gegen die von Clausius getroffene Modifikation nichts einwenden. Durch Einsetzen des richtigen Wertes von d läßt sich daher ein korrekter Wert für die Kompression zwischen $v = \infty$ und $v = v_k$ erzielen. Prüft man nun die Beziehung zwischen Druck und Volum noch weiter nach der Methode von D. Berthelot (S. 80, Fig. 7) und konstruiert dazu die reduzierten Isothermen, namentlich die kritische Isotherme, so bestätigt sich, daß die neue Konstante eine erhebliche Verbesserung in der Isothermengestalt zwischen den genannten Dichtigkeiten zur Folge hat. Zugleich zeigt sich nun jedoch, daß die Isotherme bei höheren Drucken als dem kritischen ganz unbrauchbar geworden ist: um es kurz auszudrücken, die Konstante b, welche nach der Gleichung das Grenzvolum bei hoher Dichtigkeit darstellt, ist jetzt viel zu klein geworden. Setzen wir, wie für Kohlensäure richtig wäre, $d = 3{,}5$, so ergibt sich: $c = 3{,}5\,b$, $v_k = 10\,b$, was sich offenbar mit dem Werte des Flüssigkeitsvolumens — nach früher ungefähr gleich $0{,}25\,v_k$ — gar nicht vereinigen läßt: dann ist die ursprüngliche Gleichung noch viel genauer. Die Abweichung der Gleichung von den empirischen Isothermen zeigt sich schon unmittelbar jenseits des kritischen Punktes, während die Gleichung von van der Waals bis zu Drucken, welche den kritischen weit übersteigen, gute Resultate lieferte. Wenn man also die Volumkorrektion von Clausius, welche bei größeren Volumen gute Dienste leistet, beibehalten will, so soll der Mangel derselben bei hohen Dichtigkeiten durch Modifikation des Volumgliedes $(v - b)$ kompensiert werden: für eine solche Abänderung gibt uns nach oben die Theorie auch alle Freiheit.

Um den Einfluß der Temperatur im Attraktionsgliede zu untersuchen, berechnen wir zunächst den Ausdruck $\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}$ im

kritischen Punkte: wie früher dargetan wurde, ermöglicht sich das auf Grund des Theorems der Gleichheit im kritischen Punkte von $\frac{dp}{dT}$ und $\frac{\partial p}{\partial T_v}$. Es ergibt sich daher mit Hilfe der obenstehenden Formeln:

$$\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_k = \left\{\frac{R}{v_k - b} - \frac{f' T_k}{(v_k + c)^2}\right\} \frac{8(b + c)}{R} = 4 - 3\frac{T_k f' T_k}{f T_k}.$$

Nach den Beobachtungen soll sich für diese Größe ungefähr der Wert 7 ergeben: es soll daher

$$\frac{f' T_k}{f T_k} = -\frac{1}{T_k}$$

sein, welche Bedingung gerade von der Clausiusschen Funktion $\frac{a}{T}$ erfüllt wird. In dieser Hinsicht wird daher eine nahe Übereinstimmung mit der Beobachtung erreicht.

Es läßt sich jedoch zeigen, daß diese einfache Funktion in anderen Teilen des Zustandsdiagramms wieder ungenaue Folgerungen ergibt. Berechnen wir z. B. die Temperatur, bei der das Minimum von pv einem sehr kleinen Drucke oder großen Volumen zugehört (S. 67); die Stelle dieses Minimums findet man aus:

$$\frac{\partial pv}{\partial v_T} = -\frac{RTb}{(v - b)^2} + \frac{a}{T}\frac{v - c}{(v + c)^3} = 0.$$

Setzen wir hierin $v = \infty$, so ergibt sich $RT^2 = \frac{a}{b}$ statt $RT = \frac{a}{b}$, wie nach der Formel von van der Waals. Führen wir wieder die kritische Temperatur in diesen Ausdruck ein, und daher nach oben, mit $f(T) = \frac{a}{T}$,

$$RT_k^2 = \frac{8}{27}\frac{a}{b + c} = \frac{8}{27}\frac{a}{b(1 + d)},$$

so erhalten wir:

$$\frac{T^2}{T_k^2} = \frac{27}{8}(1 + d).$$

Für $d = 0$ gibt dies $T = T_k\,1{,}84$; für $d = 3{,}5$ wird $T = T_k\,3{,}89$, für $d = 6{,}5$ $T = T_k\,5{,}03$; der experimentelle

Wert ist nach S. 68 2,98, und man könnte dieser Zahl mit $d = 1{,}54$ genügen, aber dann wird $\frac{R\,T_k}{p_k v_k} = 3{,}34$, was wieder merklich zu klein ist. Ganz genau wird also die Abhängigkeit von der Temperatur mittels der Funktion von Clausius noch nicht wiedergegeben.

Korteweg[1]) hat gezeigt, daß die Gleichung von Clausius mit den von letzterem angegebenen Werten der Konstanten für Kohlensäure schon mit den Beobachtungen von Regnault und Amagat über Spannungs- und Ausdehnungskoeffizienten in offenbarem Widerspruch steht, während dort die Gleichung von van der Waals noch keine merklichen Abweichungen anzeigt. Dieser Widerspruch weist nicht einfach auf eine Ungenauigkeit der von Clausius gewählten Zahlenwerte für die Konstanten bei Kohlensäure, sondern vielmehr auf eine Unrichtigkeit der Temperaturabhängigkeit im allgemeinen hin.

Ähnliches zeigt sich bei der Prüfung der Gleichung im Kondensationsgebiet. Es haben darüber schon Planck[2]) und Clausius[3]) selbst Rechnungen angestellt: am einfachsten wendet man eine graphische Methode für den Zweck an, wie die früher (S. 99) betrachtete von Riecke. Derselbe hat die Gleichung genau wie die Gleichung von van der Waals zur Berechnung der korrespondierenden Dampfdrucke und Volumina verwertet und hat dabei folgende Tabelle erhalten[4]), in der zum Vergleich die Resultate nach der Gleichung von van der Waals zugefügt worden sind: die Zahlen gelten $\vartheta = \frac{T}{T_k} = 0{,}75$.

	π	ω_1	ω_2
van der Waals	0,288	0,489	5,53
Clausius	0,080	0,280	29,5
Fluorbenzol	0,115	0,415	23,7

Für die Bedeutung der Symbole verweisen wir auf S. 99. Der berechnete Dampfdruck und das Volumen des gesättigten

[1]) D. J. Korteweg, Wied. Ann. **12**, 135 (1881).
[2]) M. Planck, ebenda **13**, 553 (1881).
[3]) R. Clausius, ebenda **14**, 279, 692 (1881).
[4]) E. Riecke, ebenda **54**, 739 (1895).

Dampfes stimmen also viel besser mit der Erfahrung als bei van der Waals: dagegen weicht das Volumen der Flüssigkeit stark von dem beobachteten ab; das stimmt aber ganz mit den obigen Ergebnissen über die Unrichtigkeit der kleinen Volumina nach der Gleichung von Clausius überein: dieselben werden nach ihr viel zu klein angeschlagen.

Die Gleichungen für die Kondensationsgrößen lassen sich genau wie bei der Gleichung von van der Waals entwickeln. Nach dem Prinzip von Maxwell hat man:

$$p(v_2 - v_1) = \int_{v_1}^{v_2} p\, v\, d = R\,T \log \frac{v_2 - b}{v_1 - b} - f(T) \frac{v_2 - v_1}{(v_1 + c)(v_2 + c)},$$

und weiter gelten wieder:

$$\left(p + \frac{f(T)}{(v_1 + c)^2}\right)(v_1 - b) = R\,T$$

und

$$\left(p + \frac{f(T)}{(v_2 + c)^2}\right)(v_2 - b) = R\,T.$$

Aus diesen beiden Gleichungen leitet man das Verhältnis der drei Größen $R\,T$, p und $f(T)$ ab: es ergibt sich dann:

$$\frac{R\,T}{f(T)} = \frac{(v_1 - b)(v_2 - b)(v_1 + v_2 + 2\,c)}{(v_1 + c)^2 (v_2 + c)^2}$$

und

$$\frac{p}{R\,T} = \frac{v_1 v_2 - b(v_1 + v_2 + 2\,c) - c^2}{(v_1 - b)(v_2 - b)(v_1 + v_2 + 2\,c)}.$$

Durch Substitution in die erstere Gleichung entsteht dann eine Beziehung zwischen den beiden Volumina v_1 und v_2:

$$\log \frac{v_2 - b}{v_1 - b} = (v_2 - v_1) \frac{2\,v_1 v_2 + (c - b)(v_1 + v_2) - 2\,bc}{(v_1 - b)(v_2 - b)(v_1 + v_2 + 2\,c)}.$$

Aus den letzten drei Gleichungen kann man sich die Volumina v_1 und v_2 eliminiert denken, und es entsteht dann die Beziehung zwischen Dampfdruck und Temperatur; diese Elimination ist jedoch nicht ausführbar, und Clausius und Planck waren genötigt, sich indirekter Rechnungsweisen zu bedienen, worauf wir nicht eingehen können (S. 92, 93). Clausius gelang es nicht, die Dampfdrucke darzustellen, falls er wie oben $f(T) = \frac{a}{T}$ setzte:

es war ein komplizierterer Ausdruck erforderlich. Es sei hier noch bemerkt, daß eine hierdurch erreichte Übereinstimmung in den Dampfdrucken noch keineswegs die Richtigkeit der Gleichung selbst beweisen könnte: dazu sind allgemeinere Prüfungsmethoden, wie wir sie oben besprochen haben, anzuwenden [1]).

Thermische Größen lassen sich auch mittels der Gleichung berechnen: z. B. findet man für die Verdampfungswärme nach früheren thermodynamischen Formeln, wenn $f(T) = \frac{a}{T}$ ist:

$$L = p(v_2 - v_1) + \int_{v_1}^{v_2} \left(T \frac{\partial p}{\partial T_v} - p\right) dv = p(v_2 - v_1) +$$

$$+ \int_{v_1}^{v_2} \frac{2a}{T(v+c)^2} dv = (v_2 - v_1) \left\{ p + \frac{2a}{T(v_1+c)(v_2+c)} \right\}$$

oder

$$L = \int_{v_1}^{v_2} T \frac{\partial p}{\partial T_v} dv = RT \log \frac{v_2 - b}{v_1 - b} + \frac{a}{T} \frac{v_2 - v_1}{(v_1+c)(v_2+c)}.$$

Es möge genügen, hier die Anwendbarkeit der früheren Methoden gezeigt zu haben [2]).

Modifikation der Clausiusschen Gleichung.

Es wurde die obige Formel von Clausius [3]) zunächst für die Darstellung der von Andrews bestimmten Isothermen von Kohlensäure angewandt: dann berechnete Planck mittels dieser Gleichung die Sättigungsgrößen für Kohlensäure und fand die berechneten Dampfdrucke zwischen 0° und 31° mit den Andrewsschen in guter Übereinstimmung. Ähnliche Rechnungen von Clausius selbst für andere Stoffe erwiesen das Unzureichende der von ihm angenommenen Temperaturfunktion $f(T) = \frac{a}{T}$: es

[1]) Für weitere Rechnungen über die Clausiussche Gleichung vgl. G. F. Fitzgerald, Proc. R. S. L. **42**, 216 (1887) und M. Thiesen, Wied. Ann. **24**, 467 (1885).

[2]) Vgl. z. B. A. J. Batschinski, Zeitschr. f. phys. Chem. **43**, 369 (1903).

[3]) l. c.

wurde dieselbe daher durch folgende kompliziertere Funktion ersetzt:

$$f(T) = a T^{-n} - d T,$$

welche dann auf Äther und Wasser angewandt wurde. Battelli[1]) ging noch einen Schritt weiter, indem er in der Clausiusschen Gleichung

$$f(T) = a T^{-n} - d T^{m}$$

setzte; in dieser Gestalt benutzte er die Gleichung zur Darstellung seiner Beobachtungen über Äther und Schwefelkohlenstoff. Auf Grund von ausführlichen Rechnungen, welche die Darstellung der Beobachtungen von Amagat mittels der Gleichung von Clausius zum Ziel hatten, wurde Sarrau[2]) auf die Form

$$f(T) = a e^{-T}$$

geführt, welche bei Kohlensäure und später bei Stickstoff geprüft wurde. Über alle diese Rechnungen wollen wir nur mitteilen, daß manchmal im Dampfgebiete eine ziemlich gute Übereinstimmung mit der Erfahrung erreicht werden kann: die Gleichung ist aber, wie wir oben gesehen haben, im Flüssigkeitsgebiete ganz unbrauchbar.

Endlich hat Jäger[3]) noch die Funktion

$$f(T) = \frac{a}{T} e^{-d/T}$$

aufgestellt und schrieb van der Waals[4]):

$$f(T) = a e^{1 - T/T_k} \quad \text{oder} \quad = a e^{T_k/T - 1}:$$

letztere Funktionen genügen, ebenso wie die von Clausius, der obigen Beziehung im kritischen Punkte

$$\frac{f' T_k}{f T_k} = -\frac{1}{T_k}$$

und ergeben also dort eine richtige Dampfdruckkurve. van Laar[5]) hat die erstere Funktion mit gutem Erfolge bei Wasser geprüft.

---

[1]) A. Battelli, Ann. chim. phys. (6) **25**, 38 (1892); **29**, 239 (1893).

[2]) E. Sarrau, Compt. rend. **101**, 941, 994, 1145 (1885); **110**, 880 (1890).

[3]) G. Jäger, Wien. Ber. **101**, 1675 (1892).

[4]) J. D. van der Waals, Kontinuität II, S. 174 (1900).

[5]) J. J. van Laar, Zeitschr. f. phys. Chem. **11**, 433 (1893).

Gleichung von Berthelot.

D. Berthelot [1]) hat unserem Probleme sehr ausführliche Untersuchungen gewidmet. Er geht bei denselben von der Gleichung von van der Waals aus und schreibt sie in der reduzierten Form; wir haben schon gesehen, daß dieselbe die Zusammendrückbarkeit oberhalb des kritischen Druckes bis zu ziemlich hohem Drucke richtig darstellt; daß dagegen die Ausdehnung bei Druckverkleinerung, wie auch der Einfluß der Temperatur ganz unrichtig von der Gleichung angegeben werden. Was letzteren Einfluß anbetrifft, so fanden wir, daß die experimentellen Isothermen viel weiter auseinander liegen, als nach der Gleichung der Fall sein würde. Berthelot hat nun zunächst versucht, letztere Abweichung zu verbessern durch die Annahme eines mit der Temperatur veränderlichen Kovolumens b: er schreibt also die reduzierte Isotherme in der Gestalt

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2}\right)\left(\omega - \frac{n}{3}\right) = \tfrac{8}{3}\vartheta,$$

wo der neuen Größe n im kritischen Punkte der Wert 1, bei niedrigen Temperaturen dagegen kleinere Werte zukommen, welche tabellarisch und dann auch mittels empirischer Formeln dargestellt werden können. Es gelingt nach dieser Methode, die kleinen Volumina, d. h. die Volumina der Flüssigkeit, ziemlich genau darzustellen; für Chlorbenzol und Schwefelkohlenstoff ändert sich n mit der Temperatur, wie in nachstehender Tabelle:

ϑ . . .	1	0,7	0,6	0,5
n . . .	1	0,890	0,868	0,850.

Offenbar ist die scheinbare Änderung des Kovolumens beim kritischen Punkte am schnellsten und bei niedriger Temperatur viel langsamer. Um das richtige Grenzvolum zu erhalten, nämlich nach S. 162 $\frac{1}{4} v_k$, d. h. hier $\frac{1}{4}$, wäre ein Grenzwert für n von 0,75 erforderlich.

Die obige Modifikation der Zustandsgleichung hilft uns aber in den anderen Teilen des Zustandsdiagramms noch nichts: offenbar bleibt die große Abweichung zwischen Gleichung und Experiment bei größeren Volumen unverbessert bestehen. Um letztere

[1]) D. Berthelot, Livre Jubilaire-Lorentz, Arch. Néerl. (2) 5, 417 (1900).

zu beseitigen, muß eine kompliziertere Beziehung zwischen p und v angenommen werden, und eine solche Abänderung könnte auch beiläufig die erstgenannte Unrichtigkeit bei kleinem Volumen aufheben, ohne daß die Annahme eines mit der Temperatur veränderlichen Kovolumens erforderlich wäre. Berthelot wird schließlich auf eine Gleichung folgender Gestalt geführt:

$$\left(\pi + \frac{l}{\omega^2 + 2\,m\,\omega + n}\right)\left(\omega - \frac{1}{A + \frac{1}{B\,\omega}}\right) = C\vartheta.$$

Es sind hier alle in dieser Gleichung vorkommenden Konstanten C, A, B, l, m, n als Zahlen anzusehen, welche für alle Stoffe gleiche Werte haben, falls das Gesetz der korrespondierenden Zustände als gültig angenommen wird. Die Bedeutung von C ist unmittelbar klar: es gibt die Abweichung vom Gesetz von Boyle zwischen dem kritischen Punkte und unendlichem Volum an; in der ursprünglichen Gleichung betrug diese Konstante $\frac{8}{3} = 2{,}67$, jetzt wird in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen $C = 3{,}7$ zu setzen sein, oder näherungsweise nach Berthelot $= \frac{32}{9} = 3{,}55$. Im Volumglied $(v - b)$ ist das Kovolumen b mit dem Volum selbst veränderlich angenommen: oben wurde gezeigt, wie man die flüssigen Volumina darstellen kann durch die Annahme eines b, welches mit steigender Temperatur zunimmt. Da aber das Volum der Flüssigkeit selbst mit der Temperatur zunimmt, so kann auch versucht werden, b als unabhängig von der Temperatur und dagegen als mit dem Volum wachsend zu betrachten; der Ausdruck für das Kovolumen ist nun so gewählt worden, daß es wirklich mit dem Volum zunimmt. Die Konstanten A und B bestimmen sich folgendermaßen: erstens wissen wir, daß das Grenzvolum der Substanz, d. h. das Kovolum, ungefähr gleich einem Viertel des kritischen Volums, d. h. in reduzierten Einheiten, gleich 0,25 ist, und zweitens haben wir gesehen, daß in der Nähe des kritischen Punktes ($\omega = 1$) der van der Waalssche Wert des Kovolumens, b, in reduzierten Einheiten $\frac{1}{3}$, richtige Ergebnisse liefert; wir haben daher die Gleichungen

$$0{,}25 = \frac{1}{A + \frac{1}{0{,}25\,B}} \quad \text{und} \quad \frac{1}{3} = \frac{1}{A + \frac{1}{B}},$$

und daraus $A = 2\frac{2}{3}$ und $B = 3$; für Kohlensäure findet Berthelot (S. 83) das Grenzvolum gleich 0,2685, was auf $A = 2{,}735$ und $B = 3{,}775$ führt. Die Konstanten l, m und n endlich sollen jetzt mittels der allgemeinen Gleichungen für den kritischen Punkt bestimmt werden; zunächst muß für $\vartheta = 1$ und $\omega = 1$ auch $\pi = 1$ sein, und weiter gelten wie immer $\frac{\partial \pi}{\partial \omega_k} = 0$ und $\frac{\partial^2 \pi}{\partial \omega_k^2} = 0$. Das Attraktionsglied ist hier noch etwas komplizierter als in der Gleichung von Clausius: mit einem reinen Quadrate im Nenner könnte den kritischen Gleichungen jetzt nicht mehr genügt werden. Mit den auf diese Weise bestimmten Konstanten wird die Gleichung jetzt die Isothermen im Gebiete der großen Volumina ebensogut wie die Gleichung von Clausius, und für kleinere Volumina ebensogut wie die Gleichung von van der Waals darstellen, während für hohe Drucke bis auf das Grenzvolum ein Anschluß an die Erfahrung erhalten worden ist. Es wird aber auch jetzt, wie in der Gleichung von Clausius, die Attraktionskonstante l als eine abnehmende Temperaturfunktion anzusehen sein, wie aus früheren Berechnungen hervorgeht. Den Abweichungen vom Gesetz der übereinstimmenden Zustände kann man nun auch einfach genügen, indem für jeden Stoff die Zahlenwerte für die Konstanten C, A, B usw. gesondert und nach den Beobachtungen betimmt werden: dieselben werden dann für normale Substanzen nahe, aber nicht genau gleich ausfallen. Eine weitere zahlenmäßige Prüfung der Gleichung steht zurzeit noch aus; leider ist letztere jetzt ziemlich kompliziert: sie ist von höherem als dem dritten Grade, aber in einfacherer Weise scheint man nun einmal den gesuchten Zweck nicht erreichen zu können.

Weitere Gleichungen. Gleichungen von Dieterici.

Von den anderen vorgestellten quasi-empirischen Zustandsgleichungen nennen wir noch die von Tait[1]), welche die folgende Gestalt hatte:

$$p\,(v - b) = R\,T - \frac{A}{v - c} + \frac{E}{v - d}$$

[1]) P. G. Tait, Trans. R. S. Ed. 36, 257 (1892).

und von ihm an den Messungen von Andrews mit Erfolg geprüft wurde; es sei nebenbei bemerkt, daß die Darstellung von Versuchen mittels einer Gleichung um so leichter gelingen muß, je größer die Zahl der in ihr vorkommenden Konstanten ist.

Die von Rose Innes [1]) für die Darstellung der Versuche von Ramsay und S. Young über Äther und Isopentan aufgestellte Gleichung lautet:

$$\left\{p + \frac{a}{v(v+c)}\right\} v = R\,T\left(1 + \frac{d}{v + e - \frac{f}{v^2}}\right).$$

Es ist in derselben offenbar die lineare Beziehung zwischen Druck und Temperatur beibehalten worden. Diese Gleichung gilt jedoch nur bei Volumina bis auf ungefähr drei Viertel des kritischen Volumens hinab.

Endlich sei noch zweier von Dieterici [2]) aufgestellten Gleichungen erwähnt; die eine hat die Form

$$\left(p + \frac{a}{v^{5/3}}\right)(v - b) = R\,T.$$

Hier ist einfach aus rein empirischen Gründen der Exponent von v im Attraktionsgliede von 2 in $^5/_3$ geändert worden. Wenn man aus dieser Gleichung nach der allgemeinen Methode die kritischen Größen deduziert, so erhält man leicht

$$v_k = 4\,b, \qquad R\,T_k = \frac{15\,a\,b}{4\,(4\,b)^{5/3}}, \qquad p_k = \frac{a}{4\,(4\,b)^{5/3}}$$

und daher

$$\frac{R\,T_k}{p_k\,v_k} = \frac{15}{4} = 3{,}75.$$

Diese Gleichung ergibt also einen richtigen Wert für die Kompression zwischen einem großen und dem kritischen Volum. Auch das Grenzvolum der Flüssigkeit nach der Gleichung, nämlich $b = \frac{1}{4} v_k$, stimmt offenbar mit der Erfahrung, aber zwischen dem kritischen Punkte und höheren Drucken stimmt die von der Gleichung dargestellte Isotherme nicht so gut mit dem Experi-

[1]) J. Rose Innes, Phil. Mag. (5) **44**, 76 (1897); **45**, 102 (1898).
[2]) C. Dieterici, Wied. Ann. **69**, 685 (1899); Drudes Ann. **5**, 51 (1901).

mente wie die Gleichung von van der Waals. Doch ist es merkwürdig, daß die einfache Gleichung die drei Hauptpunkte $p = 0$, $p = p_k$ und $p = \infty$ richtig wiedergibt. Um auch den Einfluß von Temperaturänderungen darstellen zu können, sind Modifikationen in der Gleichung erforderlich, was nach unseren ausführlichen Betrachtungen über diesen Gegenstand wohl nicht speziell bewiesen zu werden braucht: wir wollen beispielsweise nur erwähnen, daß sich für die Dampfdruckkurve im kritischen Punkte $\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_k = 5$ statt $= 7$ ergibt.

Die zweite von Dieterici aufgestellte Gleichung lautet:

$$p(v-b) = R\,T e^{-a/RTv},$$

diese hat eine theoretische Grundlage[1]): man kann den Einfluß der molekularen Attraktion auf den von einer Substanz ausgeübten Druck in anderer Weise, als dies von van der Waals geschehen ist, in Rechnung bringen. Wenn Moleküle gegen die Wand des Gefäßes hinfliegen, so werden sie beim Erreichen der Grenzschicht durch die einseitige Anziehung nach innen in ihrer Bewegung gehemmt und daher entweder die Wand gar nicht oder wenigstens nur mit kleinerer als der normalen Geschwindigkeit erreichen: es wird dadurch der Druck auf die Wand in einem bestimmten Verhältnis verkleinert; dieses Verhältnis hängt von dem Verhältnis der mittleren Geschwindigkeit, welche für das Durchbrechen der Grenzschicht erforderlich ist, zur mittleren Geschwindigkeit der Moleküle ab.

Für das fragliche Verhältnis hat man den Wert $e^{-\frac{3}{2}\frac{s^2}{c^2}}$ gefunden, wo s den genannten Schwellenwert der molekularen Geschwindigkeit und c die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle darstellt: schreibt man nun für diese Exponentialform unter Einführen der Temperatur $e^{-A/RT}$ und führt dann als Hypothese für den Wert A, jene, welche sich am besten mit der Erfahrung zu vertragen scheint, die Größe $\frac{a}{v}$ ein, so entsteht die oben angeführte

[1]) Vgl. C. Dieterici, Wied. Ann. 66, 826 (1898). — G. Jäger, Wien. Ber. 99, 679, 860, 1028 (1890). — W. Voigt, Göttinger Nachr. 1896, S. 344; 1897, S. 19, 261.

Zustandsgleichung. Die Berechnung der kritischen Größen liefert diesmal

$$v_k = 2\,b, \qquad R\,T_k = \frac{a}{4\,b} \qquad p_k = \frac{a}{4\,b^2}\,e^{-2},$$

also

$$\frac{R\,T_k}{p_k v_k} = \tfrac{1}{2}e^2 = 3{,}695,$$

was wieder mit dem experimentellen Ergebnis stimmt; nun ist aber das Grenzvolum für $p =$ unendlich groß diesmal ganz falsch, nämlich gleich $b = \frac{1}{2}v_k$ statt $\frac{1}{4}v_k$. Um also diese Gleichung auch dem kleinsten Volumen anzupassen, ist eine Verallgemeinerung derselben erforderlich, und man könnte dies, in Übereinstimmung mit schon früher betrachteten Anforderungen der kinetischen Theorie, durch die Annahme eines von dem Volum abhängigen b zu erreichen suchen; Dieterici schreibt dazu in erster Annäherung das Volumglied statt $(v - b)$ in der Form $\left(v - b + \alpha\frac{b}{v^2}\right)$, und nimmt hierin einfachsbalber $\alpha = \frac{1}{4}$. Die Hinzufügung der neuen Glieder im Volumglied ändert an dem Verhältnis der drei kritischen Größen nur wenig; es ergibt sich:

$$v_k = \left(\tfrac{1}{2} + \sqrt{\tfrac{1}{2}}\right)b, \qquad R\,T_k = \frac{1}{\frac{3}{2} + 2\sqrt{\frac{1}{2}}}\,\frac{a}{b},$$

$$p_k = \frac{2}{1 + 2\sqrt{\frac{1}{2}}}\,\frac{a}{b^2}\,e^{-(1 + 2\sqrt{1/2})} \qquad \frac{R\,T_k}{p_k v_k} = 3{,}836.$$

Für das kritische Volum wird jetzt $1{,}207\,b$ gefunden und das Grenzvolum bei sehr hohem Drucke ist, wie man leicht beweist, gleich $\frac{1}{2}b$ oder gleich $0{,}414\,v_k$, daher noch immer erheblich zu groß.

Eine bessere Übereinstimmung hat Dieterici bei Verwendung einer noch verwickelteren Beziehung zwischen p, v und T erhalten. Erstens wird

$$p\,(v_a - b) = R\,T$$

gesetzt; es ist hier der Einfluß einer Attraktion ganz ausgelassen worden und es stellt daher v_a das Volum dar, welches ein kohäsionsfreies Gas bei dem Drucke p des wirklichen Gases einnehmen würde; v_a ist offenbar größer als v; es wird nun weiter der Aus-

druck $\int_v^{v_a} p\,dv$ gebildet, welcher die Arbeit angibt, die das kohäsionsfreie Gas bei einer Ausdehnung vom Volum v bis auf das hypothetische Volum v_a leisten würde. Nehmen wir erstens wieder ein konstantes b an, so erhalten wir für diese Arbeit A das Resultat:

$$A = \int_v^{v_a} p\,dv = RT \int_v^{v_a} \frac{dv}{v-b} = RT \log \frac{v_a - b}{v - b},$$

oder auch nach Elimination von v_a:

$$p(v-b) = RTe^{-\frac{A}{RT}},$$

also die soeben diskutierte Zustandsgleichung; damit ist also eine neue quasi-physikalische Deutung der Größe A gegeben. Aus empirischen Gründen wird jetzt, wie oben, $A = \frac{a}{v}$ gesetzt. Führt man nun zweitens diese Rechnung im Falle, wo b nicht eine Konstante ist, sondern gleich $b_c - \alpha \frac{b_c^2}{v}$ gesetzt wird, aus, so findet man:

$$A = \frac{a}{v} = RT \int_v^{v_a} \frac{dv}{v - b_c + \alpha \frac{b_c^2}{v}} = RT \int_a^{v_a} \frac{v\,dv}{v^2 - b_c v + \alpha b_c^2}.$$

Es läßt sich die Rechnung nur dann weiter verfolgen, wenn gerade wie oben $\alpha = \frac{1}{4}$ angenommen wird: es ergibt sich dann:

$$\frac{a}{RT_v} = \log \frac{v_a - \frac{1}{2} b_c}{v - \frac{1}{2} b_c} + \frac{\frac{1}{2} b_c}{v - \frac{1}{2} b_c} - \frac{\frac{1}{2} b_c}{v_a - \frac{1}{2} b_c},$$

während auch:

$$p\left(v_a - b_c + \frac{1}{4}\frac{b_c^2}{v_a}\right) = RT.$$

Aus diesen beiden Gleichungen muß man sich die Hilfsgröße v_a eliminiert denken, um die eigentliche Zustandsgleichung zu erhalten: offenbar ist das Ergebnis dieser Elimination ziemlich verwickelt und hat ganz die Gestalt der normalen Zustandsgleichung verloren. Man kann die erforderlichen Rechnungen aber ohne diese Elimination leicht durchführen. Im kritischen

Punkte ist $\frac{\partial p}{\partial v} = 0$ und daher auch nach letzterer Gleichung $\frac{\partial v_a}{\partial v} = 0$; ebenso gilt die zweite Gleichung $\frac{\partial^2 v_a}{\partial v^2} = 0$.

Aus diesen Gleichungen folgt:

$$v_k = \tfrac{3}{2} b_c.$$

Dieses Resultat, in die obigen Gleichungen eingesetzt, liefert zunächst $v_{ak} = 6{,}735\, b_c$ und sodann auch $\frac{R T_k}{p_k}$, so daß schließlich

$$\frac{R T_k}{p_k v_k} = 3{,}848$$

wird. Für das Grenzvolum der Flüssigkeit findet man $v = v_a = \frac{1}{2} b_c = \frac{1}{3} v_k$, d. h. einen noch immer zu großen Wert. Bei einer Vergleichung obiger Gleichungen mit den empirischen Isothermen bei Isopentan findet Dieterici auch entsprechende Abweichungen bei den kleinen Volumina, welche sich schon beim kritischen Volum merkbar machen.

Damit die Gleichung auch den Einfluß von Temperaturänderungen richtig wiedergeben könne, war es nötig, für die Größe a eine Abhängigkeit von der Temperatur anzunehmen. Dieterici fand, daß die einfachste und genaueste Funktion folgende ist:

$$\frac{a}{R T} = C_T = C_{Tk} \left(\frac{T_k}{T}\right)^{3/2}.$$

Obwohl diese Funktion für nicht zu kleine Volume eine leidliche Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen von Sydney Young für die Isothermen von Isopentan ergibt, so läßt sich doch sofort zeigen, daß dieselbe nicht allgemein gültig sein kann: berechnet man nämlich, wie wir schon öfters zur Prüfung von Zustandsgleichungen getan haben, den Ausdruck $\frac{T}{p} \frac{d p}{d T}$, so findet man:

$$\frac{\partial p}{\partial T_v} = \frac{R v_a}{v_a - \frac{1}{2} b_c} - \frac{R T}{v v_a} \frac{v_a + \frac{1}{2} b_c}{v_a - \frac{1}{2} b_c} \frac{\partial C_T}{\partial T}.$$

Wendet man diese Gleichung, wie auch die beiden Zustandsgleichungen auf den kritischen Punkt an und eliminiert die Größen R und b, so erhält man:

$$\frac{T_k}{p_k}\frac{d p}{d T_k} = 1 - 2{,}24 \frac{T_k}{C_{T k}}\frac{\partial C_T}{\partial T_k}.$$

Um für diese Größe den empirischen Zahlenwert von ungefähr 7 zu erhalten, sollte $\frac{T_k}{C_{Tk}}\frac{\partial C_T}{\partial T_k}$ ungefähr gleich — 2,68 sein; die von Dieterici gewählte Funktion ergibt dagegen nur — 1,5, was die fragliche Größe gleich 4,36 macht, also bei weitem nicht groß genug.

Im Kondensationsgebiete prüft Dieterici die Gleichung mittels der Verdampfungswärme: berechnet man dieselbe nämlich einerseits nach der bekannten thermodynamischen Formel und zweitens mittels der Zustandsgleichung, so erhält man die Beziehung (S. 124, 126):

$$L = (v_2 - v_1) T \frac{d p}{d T} = \int_{v_1}^{v_2} T \frac{\partial p}{\partial T_v} d v.$$

Substituiert man in den Ausdruck unter dem Integralzeichen den Wert von $\frac{\partial p}{\partial T_v}$, so ergibt sich ein Ausdruck, der sich nicht integrieren läßt; Dieterici erhält dagegen eine einfache Beziehung nach einer nicht einwandfreien Methode, welche darauf hinauskommt, daß er das Integral gleich $R T \int_{v_1}^{v_2} \frac{d v}{v - b}$ setzt, was jedoch nur bei Verwendung der ursprünglichen Zustandsgleichung und nicht hier, wo die Beziehung so viel verwickelter ist, erlaubt ist. Wir wollen aber darauf nicht weiter eingehen.

Callendar[1]) hat eine Zustandsgleichung von der Form

$$v - b = \frac{R T}{p} - c\left(\frac{T_0}{T}\right)^n \quad \text{oder} \quad p\left\{v - b + c\left(\frac{T_0}{T}\right)^n\right\} = R T$$

aufgestellt; dieselbe ist als eine Modifikation der Gleichung von Joule und Kelvin anzusehen (S. 111). Die Korrektion $c\left(\frac{T_0}{T}\right)^n$ sollte von einer Assoziation der Moleküle herrühren; c ist eine

[1]) H. L. Callendar, Proc. R. S. L. 67, 266 (1901); Phil. Mag. (6) 5, 48 (1903).

Konstante und der Exponent n, der bei Joule und Kelvin den Wert 2 hatte, besitzt jetzt die Bedeutung

$$n = \frac{c_v}{R} = \frac{1}{\gamma - 1}$$

und hängt also von der Komplexität des Moleküls ab. Die Gleichung enthält kein eigentliches Attraktionsglied und es tritt also die angenommene Assoziation gewissermaßen an die Stelle der Anziehung. Es haftet jedoch dieser Auffassung die Schwierigkeit an, wie man sich dann das anomale Verhalten der sogenannten assoziierenden Stoffe zu denken hat (S. 139, 140). Bei der Prüfung des Gesetzes der korrespondierenden Zustände sahen wir, daß die Konstitution des Moleküls auf die Zustandsgleichung einen Einfluß ausübt, aber man kann sich diesen Einfluß sehr wohl denken, ohne die gewöhnliche Auffassung aufzugeben, wie wir später noch bei der Betrachtung einer neueren Theorie von van der Waals sehen werden. Als empirische Gleichung betrachtet, hat dieselbe gewisse Vorteile, und Callendar hat sie für ausgedehnte Rechnungen über Wasserdampf und über die Korrektionen der verschiedenen Gasthermometer verwendet.

Reihenentwickelung.

Bei dem ganz außerordentlichen Erfolge der von van der Waals gewählten Form der Zustandsgleichung für die Erklärung fast aller Eigenschaften von Flüssigkeiten und Gasen, wenigstens in qualitativer Hinsicht, war es ganz natürlich, daß man einen besseren Anschluß an die Beobachtungsdaten durch Modifikation dieser Gleichung unter Beibehalten der ursprünglichen Gestalt zu erreichen gesucht hat. Durch diese Modifikationen, welche vielfach ganz empirischer Natur sind, geht aber der ursprüngliche, rein physikalische Charakter der Gleichung verloren: dann gibt es aber keinen Grund, weshalb man nicht die ursprüngliche Gestalt aufgeben und für den Zweck einer empirischen Darstellung der Isothermen ganz neue Formen der Gleichung versuchen sollte. Es kommen hier speziell Reihenentwickelungen in Betracht. Zu dieser Rubrik gehören schon z. B. die Interpolationsformeln, welche zuerst Regnault[1]) für die Darstellung seiner Kompressionsver-

[1]) V. Regnault, Mém. de l'Inst. **21**, 329 (1847).

suche aufstellte. Später versuchte Thiesen [1]), nachdem er die Unzulänglichkeit der Gleichung von Clausius in manchen Hinsichten dargetan hatte, durch eine Reihenentwickelung das Ziel zu erreichen; er setzte dazu die Form

$$pv = RT\left(1 + \frac{T_1}{v} + \frac{T_2}{v^2} + \cdots\cdots\right)$$

an, welche er dann für geringe Dichtigkeiten bei einigen der von Regnault untersuchten Gasen näher ausarbeitete. Die Koeffizienten T_1 usw. sind von der Temperatur abhängig.

Eine allgemeinere, sehr ausführliche Untersuchung in der nämlichen Richtung ist neuerdings von Kamerlingh Onnes [2]) angefangen worden: dieselbe hat die Darstellung des ganzen Isothermennetzes verschiedener Stoffe, mit Inbegriff des Kondensationsgebietes zum endgültigen Ziel. Nach vielen Versuchen, in welchen verschiedene Formen der Reihenentwickelung auf die Probe gestellt und miteinander verglichen wurden, ergab sich die folgende Form als die geeignetste:

$$pv = A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^4} + \frac{E}{v^6} + \frac{F}{v^8}.$$

Die Koeffizienten A, B usw., von Kamerlingh Onnes Virialkoeffizienten genannt, sind wieder Funktionen der Temperatur: A hat offenbar die Bedeutung RT, d. h. die Grenze, der sich das Produkt $p \times v$ bei großem Volum nach den Gasgesetzen nähert. Die Reihe ist naturgemäß eigentlich eine unendlich fortlaufende, aber die gewählte Zahl von Gliedern erwies sich vorläufig für den vorliegenden Zweck als genügend. Es wurde nun zunächst diese Gleichung bei den vier von Amagat genau untersuchten Substanzen Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlensäure geprüft, indem für jede derselben die mit den Beobachtungen am besten sich vertragenden Werte der Koeffizienten bestimmt wurden. Bei der Bestimmung der Konstanten bei Temperaturen unterhalb der kritischen wurde das Maxwellsche Gesetz $-\int_{v_1}^{v_2} p\,dv = p(v_2 - v_1)$

[1]) M. Thiesen, Wied. Ann. **24**, 467 (1885). Auch L. Natanson [Wied. Ann. **33**, 683 (1888); Arch. Genève (3) **28**, 112 (1892)] wurde auf theoretischem Wege auf diese Reihenentwickelung geführt.

[2]) H. Kamerlingh Onnes, Commun. Leiden. No. 71, 74 (1901); Arch. Néerl. (2) **6**, 874 (1901).

— als eine der Gleichungen benutzt; dadurch wird gesichert, daß die erhaltene Zustandsgleichung richtige Werte für die Kondensationsgrößen liefert. Zweitens war es nun Sache, diese für die verschiedenen Temperaturen geltenden Koeffizienten als Funktionen der Temperatur darzustellen. Der angenäherten Gültigkeit des Gesetzes der korrespondierenden Zustände wegen war es erwünscht, hier die reduzierte Temperatur einzuführen und zu versuchen, die Koeffizienten für alle vier Substanzen zusammen durch die nämlichen Formeln wiederzugeben. Da es aber nicht zu leugnende Abweichungen von diesem Gesetze gibt, darf man bei dieser Rechnungsweise nicht eine so gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen erwarten, wie für den Fall, daß man die Substanzen unabhängig voneinander behandelt.

Die Einführung der reduzierten Größen π und ω gibt der Zustandsgleichung die Gestalt:

$$\lambda \pi \omega = \mathfrak{A} + \frac{\mathfrak{B}}{\lambda \omega} + \frac{\mathfrak{C}}{\lambda^2 \omega^2} + \frac{\mathfrak{D}}{\lambda^4 \omega^4} + \frac{\mathfrak{E}}{\lambda^6 \omega^6} + \frac{\mathfrak{F}}{\lambda^8 \omega^5},$$

wo $\lambda = \frac{p_k v_k}{T_k}$ ist, nach dem Gesetze der korrespondierenden Zustände eine für alle Stoffe gleich große Zahl, und

$$\mathfrak{A} = \frac{A}{T_k}, \qquad \mathfrak{B} = B\frac{p_k}{T_k^2}, \qquad \mathfrak{C} = C\frac{p_k^2}{T_k^3},$$

$$\mathfrak{D} = D\frac{p_k^4}{T_k^5}, \qquad \mathfrak{E} = E\frac{p_k^6}{T_k^7}, \qquad \mathfrak{F} = F\frac{p_k^8}{T_k^9}.$$

Es ließen sich nun diese reduzierten Virialkoeffizienten in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur am einfachsten durch Formeln von der Gestalt

$$\mathfrak{B} = b_1 \vartheta + b_2 + b_3 \frac{1}{\vartheta} + b_4 \frac{1}{\vartheta^3}$$

darstellen. Wahrscheinlich wird noch ein fünftes Glied hinzuzufügen sein. Im ganzen wären also $5 \times 5 = 25$ Koeffizienten für die vollständige Darstellung des Beobachtungsgebietes erforderlich und zureichend. Als Beispiel wollen wir hier die von Kamerlingh Onnes erhaltenen Zahlenwerte der Koeffizienten, welche für die vier genannten Gase gelten, mitteilen; als Einheit des Druckes ist die Atmosphäre gewählt, und als Einheit des Volums das theoretische Normalvolum bei einer Atmosphäre und 0° C.

Temperaturkoeffizienten der reduzierten Virialkoeffizienten.

	1	2	3	4
$10^8\, b$	+ 183,212	— 405,612	— 127,258	— 122,435
$10^{11}\, c$	+ 67,880	— 62,647	+ 131,275	+ 97,211
$10^{18}\, d$	+ 474,172	— 306,627	— 657,471	+ 126,641
$10^{25}\, e$	— 1871,27	+ 6426,11	— 4651,33	+ 781,52
$10^{32}\, f$	+ 2002,92	— 7272,08	+ 6331,42	— 1170,45

Für die nach diesen Formeln berechneten Tabellen verweisen wir auf das Original.

Die Übereinstimmung zwischen Gleichung und Beobachtung ist so gut, wie man nur erwarten könnte: wie schon oben bemerkt wurde, läßt sich dieselbe noch erheblich verbessern, wenn man statt der verschiedenen Stoffe zusammen nur einen Stoff ins Auge faßt und die Koeffizienten für dieselben gesondert bestimmt: dieselben weichen dann ein wenig von den obigen ab, wie z. B. die von Onnes berechneten Koeffizienten für Kohlensäure sehen lassen. Abgesehen von kleinen Abweichungen in der unmittelbaren Nähe des kritischen Punktes, welche noch einer speziellen Untersuchung bedürfen, stellt dann der Satz von Gleichungen das Verhalten von Kohlensäure nach den Amagatschen Beobachtungen vollständig dar. Auch für Äther hat Onnes die Koeffizienten nach den Beobachtungen von Ramsay und Young ausgerechnet.

Auf einen wichtigen Nachteil der von Onnes gewählten Reihenentwickelung sei schließlich noch hingewiesen: für $p = \infty$ erfordert sie $v = 0$, was mit der molekularen Theorie unvereinbar ist.

Literatur.

Gleichung von Clausius.

R. Clausius, Wied. Ann. **9**, 337 (1880); **14**, 279, 692 (1881).

Anwendung der Gleichung von Clausius.

J. D. H. Dickson, Phil. Mag. (5) **10**, 40 (1880).
J. D. van der Waals, Kontinuität I, S. 139. Leipzig 1899 (1880).
D. J. Korteweg, Wied. Ann. **12**, 135 (1881).
M. Planck, Wied. Ann. **13**, 535 (1881).
E. Sarrau, Compt. rend. **94**, 639, 718, 845 (1882).

C. M. Guldberg, Christiania Vidensk. Selsk. Forhandl. 1882 [Beibl. 7, 350 (1883)].
M. Thiesen, Wied. Ann. 24, 467 (1885).
G. F. Fitzgerald, Proc. R. S. L. 42, 216 (1887).
J. P. Kuenen, Arch. Néerl. 26, 354 (1893).
E. Riecke, Wied. Ann. 54, 739 (1895).
D. Berthelot, Arch. Néerl. (2) 5, 417 (1900).
A. J. Batschinski, Zeitschr. f. phys. Chem. 43, 369 (1903).
E.-H. Amagat, Compt. rend. 142, 371 (1906).

Modifikation der Gleichung von Clausius.

E. Sarrau, Compt. rend. 101, 941, 994, 1145 (1885); 110, 880 (1890).
A. Battelli, Ann. chim. phys. (6) 25, 38 (1892); 29, 239 (1893).
G. Jäger, Wien. Ber. 101, 1675 (1892).
J. D. van der Waals, Kontinuität II, S. 174 (1900). Vgl. darüber J. J. van Laar, Zeitschr. f. phys. Chem. 11, 433 (1893).

Eine Zusammenstellung der Literatur über die verschiedenen aufgestellten Zustandsgleichungen findet man am Ende von Kapitel XIV.

Vierzehntes Kapitel.

Mathematische Methoden der Herleitung der Zustandsgleichung.

In diesem Kapitel geben wir eine Übersicht der mathematischen Methoden, nach welchen die Zustandsgleichung hergeleitet worden ist, und welche für weitere Untersuchungen dienen können.

Direkte Methoden.

Im zweiten Kapitel haben wir schon eine direkte Methode kennen gelernt und wir wollen dieselbe hier noch einmal rekapitulieren.

Man betrachtet irgendwo im Stoff eine Flächeneinheit und berechnet die Kräfte, welche die beiden an dieser Fläche aneinandergrenzenden Stoffmassen in senkrechter Richtung aufeinander ausüben: diese Kräfte bilden zusammen den Druck in der Substanz, und derselbe muß dem äußeren Drucke p gleich sein. Die fraglichen Kräfte sind nun von dreierlei Art:

a) Beim Hindurchgehen durch die Fläche vergrößern die Moleküle das Bewegungsmoment an der Seite, wohin ihre Bewegung gerichtet ist: diese Übertragung von Moment, in senkrechter Richtung gemessen, stellt eine Druckkraft dar, welche als „kinetischer Druck" bezeichnet wird. Ihr Wert ist gleich $\frac{2}{3}L$, wo L die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung der in der Volumeinheit enthaltenen Moleküle darstellt.

b) Zweitens hat man die zur Erklärung der Erscheinungen hypothetisch angenommene Anziehung zwischen den beiden Substanzmengen, welche unter gewissen Bedingungen auf die Form $\frac{a}{v^2}$ gebracht werden kann. Als Druck betrachtet, hat diese Größe natürlich das negative Vorzeichen.

c) Den endlichen Dimensionen der Moleküle zufolge werden dieselben fortwährend miteinander zusammenstoßen: diese Stöße, insoweit dieselben zwischen Molekülen im Inneren einer der beiden betrachteten Stoffmengen stattfinden, bleiben ohne Einfluß; nun gibt es aber auch eine bestimmte Zahl von Stößen mit Molekülen, welche im Augenblick des Stoßes gerade von der gedachten Fläche durchkreuzt werden, und die während dieser Stöße entwickelten Druckkräfte müssen offenbar bei der Rechnung in Betracht gezogen werden. Man kann die Sache auch anders formulieren: bei den genannten Stößen auf der Grenzfläche wird das Bewegungsmoment plötzlich von Molekülen auf der einen Seite auf Moleküle auf der anderen Seite übertragen, d. h. durch die Fläche hindurchgeschoben, und das gesamte hiervon herrührende Moment muß dem unter a) berechneten hinzugefügt werden. Das kommt aber offenbar bei der Berechnung auf dasselbe hinaus wie die Betrachtung der Drucke bei den Stößen. In der Hypothese kugelförmiger und vollkommen elastischer Moleküle läßt sich der Gesamteffekt dieser Stöße leicht ausrechnen. In erster Annäherung ergibt sich dafür der Wert $\frac{2}{3}L\frac{b}{v}$, wo b das Vierfache des von den Molekülen eingenommenen Volums andeutet.

Die Zustandsgleichung wird also aus folgender Gleichung hervorgehen:

$$p = \frac{2}{3}L - \frac{a}{v^2} + \frac{2}{3}L\frac{b}{v}.$$

Im zweiten Kapitel wurde gezeigt, daß für die Größe $\frac{2}{3} L$ der Ausdruck $\frac{R\,T}{v}$ zu schreiben ist, und die Gleichung nimmt also die Gestalt

$$p = \frac{R\,T}{v}\left(1 + \frac{b}{v}\right) - \frac{a}{v^2}$$

an oder auch:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) v = R\,T\left(1 + \frac{b}{v}\right),$$

wofür, wenn man höhere als die erste Potenz von $\frac{b}{v}$ vernachlässigt,

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\,T$$

geschrieben werden darf: das ist die von van der Waals aufgestellte Gleichung.

Methode der mittleren Weglänge.

Sehr nahe verwandt mit der obigen Methode der Berechnung der Volumkorrektion ist die, welche von Jäger[1]) und Korteweg[2]) angewandt worden ist. Sie betrachteten die sogenannte „mittlere Weglänge“ der Moleküle, d. h. den Weg, welchen die Moleküle im Mittel zwischen zwei successiven Stößen zurücklegen: diese Größe spielt in den kinetischen Theorien eine wichtige Rolle. Da, wie wir gesehen haben, das Bewegungsmoment bei jedem Stoße gewissermaßen einen Sprung vorwärts macht, so ist die Strecke, welche das Moment im Mittel zwischen zwei Stößen zurücklegt, etwas größer als die mittlere Weglänge. Für diesen Sprung findet man im Mittel $\frac{1}{3} s \sqrt{2}$, wo s den Durchmesser eines Moleküls vorstellt, und für die mittlere Weglänge gilt der Ausdruck $\frac{v}{\pi \sqrt{2}\, n\, s^2}$, wo n die Zahl der Moleküle im Volum v angibt: das Moment bewegt sich daher im Mittel

$$\left\{\frac{v}{\pi \sqrt{2}\, n\, s^2} + \frac{1}{3} s \sqrt{2}\right\} : \frac{v}{\pi \sqrt{2}\, n\, s^2} = 1 + \frac{b}{v}$$

---

[1]) G. Jäger, Wien. Ber. **105**, 15 (1896).

[2]) D. J. Korteweg, Kon. Ak. v. Wet. Amsterdam (2) **10**, 362 (1901/02).

mal schneller, als wenn man die Dicke der Moleküle vernachlässigt, und der Druck, welcher ja von dem Transport des Momentes abhängt, ist mithin auch $\left(1+\frac{b}{v}\right)$ mal größer; auf diesem Wege kommt man also auf die nämliche Formel wie oben; die beiden Methoden unterscheiden sich auch eigentlich nur der Form nach und stimmen im Wesen miteinander überein.

Boltzmanns Methode.

Boltzmann[1]) hat noch eine weitere direkte Methode zur Berechnung des Einflusses der molekularen Ausbreitung angegeben. Er betrachtet dabei die Stöße der Moleküle auf die Wand selbst; denkt man sich auf die Flächeneinheit der Wand einen Zylinder von sehr geringer Höhe aufgerichtet, so wird die Zahl der Stöße auf die Wand der Zahl der sich in diesem Zylinder befindlichen Moleküle proportional sein, und es zeigt sich nun, daß diese Zahl, wenn man die Dimensionen der Moleküle in Betracht zieht, größer ist als für einen ebenso großen Zylinder im Inneren der Substanz und daher größer als die mittlere Konzentration der Moleküle im ganzen Raume. Um dies zu zeigen, betrachten wir zuerst einen solchen Zylinder im Inneren: um die Zahl der in demselben enthaltenen Moleküle zu bestimmen, fassen wir ein bestimmtes Molekül ins Auge und fragen, ein wie großer Bruchteil des Zylinderraumes für den Mittelpunkt dieses Moleküls zur Verfügung steht: die fragliche Zahl von Molekülen ist diesem verfügbaren Raume proportional. Es kann nun der betrachtete Mittelpunkt sich offenbar einem zweiten Molekülzentrum nicht auf eine kleinere Entfernung als den Durchmesser der Moleküle nähern; zieht man also um jedes der übrigen Moleküle eine Kugel mit diesem Durchmesser als Strahl — Boltzmann nennt diese Kugeln Deckungssphären —, so ist der ganze von diesen Deckungssphären eingenommene Raum nach unserer Bezeichnungsweise gleich $2b$ und es muß diese Größe von dem ganzen Volum v abgezogen werden; der verfügbare Raum in unserem Zylinder ist also auch $\left(1-\frac{2b}{v}\right)$ mal kleiner als bei Vernachlässigung der

[1]) L. Boltzmann, Gastheorie II, S. 7 (1899).

molekularen Dicke. Wenden wir nun die nämliche Betrachtung auf den Zylinder an der Wand an, so finden wir den Unterschied, daß hier die Moleküle nur an der einen Seite, wo sich die Substanz befindet, in den Zylinder hineinragen können, entgegen dem Verhältnis im Inneren des Stoffes, wo die beiden Endflächen des Zylinders von Substanz begrenzt sind: die Seitenflächen des Zylinders sind hier als sehr klein außer Betracht zu lassen. Die Korrektion des Volums ist daher an der Wand nur halb so groß wie im Inneren, d. h. gleich b, und der Faktor wird: $\left(1 - \frac{b}{v}\right)$; die Zahl der Moleküle in der Nähe der Wand, mit der die Stoßzahl und daher der Druck proportional sind, ist also schließlich im Verhältnis $\left(1 - \frac{b}{v}\right) : \left(1 - \frac{2b}{v}\right)$ größer als in der Substanz als Ganzes betrachtet; der kinetische Druck, welchen man bei der einfachen Berechnung erhält, ist somit mit diesem Faktor zu multiplizieren und es wird, da $\frac{2}{3} L = \frac{RT}{v}$ ist,

$$p + \frac{a}{v^2} = RT \frac{1 - \frac{b}{v}}{v - 2b},$$

was in erster Annäherung mit der Lorentzschen Formel und der Formel von van der Waals übereinstimmt. Mit den früheren verglichen, ist letztere Beweisführung so einfach, daß man sie fast als verdächtig zu betrachten geneigt ist.

Man kann die Bedeutung der Gleichung noch besser zur Geltung bringen, falls man dieselbe allgemein folgendermaßen schreibt: Der Nenner des Faktors im zweiten Gliede stellt den für die Bewegung verfügbaren Raum dar, und der Zähler rührt daher. daß ein Teil der Wand von Molekülen überdeckt ist, oder, wie man es auch ausdrücken kann, innerhalb Deckungssphären fällt und daher von anderen Molekülen nicht getroffen werden kann. Allgemein kann man die Gleichung also wie folgt schreiben [1]):

$$p + \frac{a}{v^2} = RT \frac{\frac{\text{freie Oberfläche}}{\text{ganze Oberfläche}}}{\text{freies Volum}}$$

---

[1]) Ph. Kohnstamm, Kon. Ak. Amsterdam, 23. April 1904, S. 948; Journ. de chim. phys. 3, 665 (1905).

Bisher ist es noch nicht gelungen, nach dieser Methode die Annäherung weiter zu führen, wie es andere Methoden erlauben.

Methode von van der Waals.

Van der Waals[1]) selbst fand die Volumkorrektion, wie schon bemerkt, in der Gestalt eines Faktors $\left(1-\frac{b}{v}\right)$ im ersten Gliede der Zustandsgleichung; es scheint jedoch, daß seine Beweisführung ungenau ist und daß er seine Formel, welche allerdings in erster Annäherung richtig und, wie wir gesehen haben, vom physikalischen Standpunkte die allein brauchbare ist, gewissermaßen durch Inspiration gefunden hat. Die Methode war folgende: Durch die Ausdehnung der Moleküle wird die mittlere Weglänge verkürzt, da die Dicke der Moleküle die Entfernungen derselben kleiner macht, und für diese Verkürzung wird mit Hilfe von kinetischen Betrachtungen das Verhältnis $\frac{v-b}{v}$ gefunden. Die Zahl der Stöße wird dadurch im umgekehrten Verhältnis $\frac{v}{v-b}$ vergrößert; da dasselbe Verhältnis auch für die Stöße auf die Wand gilt, so wird der Druck:

$$p+\frac{a}{v^2}=\frac{RT}{v}\,\frac{v}{v-b}=\frac{RT}{v-b}$$

wie zuvor.

Nun ist jedoch erstens der Faktor $\frac{v}{v-b}$ unrichtig: Clausius[2]) und andere[3]) haben dafür den Wert $\frac{v-\frac{11}{8}b}{v-2b}$ gefunden; zweitens ist die Zahl der Stöße auf die Wand nicht einfach der Stoßzahl im Inneren zwischen den Molekülen gleich zu setzen; und da es bei der Berechnung des Druckes um erstere und nicht um letztere Zahl zu tun ist, so läßt sich auf dem von van der Waals verfolgten Wege die Gleichung nicht unmittelbar erhalten. Was

---

[1]) J. D. van der Waals, Kontinuität I, S. 41, 45 (1899).

[2]) R. Clausius, Kin. Theorie der Gase, S. 60, 65. Braunschweig (Vieweg) 1891.

[3]) G. Jäger, Wien. Ber. 105, 97 (1896). — L. Boltzmann, Gastheorie II, S. 164 (1899).

den Faktor $\frac{v - \frac{11}{8} b}{v - 2b}$ anbetrifft, so ist derselbe dem Faktor in der obigen Zustandsgleichung nach Boltzmann vollkommen analog gebildet: die Stoßzahl zwischen den Molekülen ist nämlich wegen der endlichen Ausdehnung derselben auf ähnliche Weise zu korrigieren wie die Stoßzahl auf die Wand. Wie Clausius im allgemeinen zeigte, ist die Stoßzahl der freien Oberfläche proportional und dem freien Volum umgekehrt proportional. Es kommt also erstens wegen der Verkleinerung des Volums im Nenner der Faktor $v - 2b$. Weiter fällt ein Teil der Oberfläche der Deckungssphären innerhalb anderer Deckungssphären und dieser Teil kann von den Mittelpunkten der Moleküle nicht getroffen werden. Dieser Umstand hat eine Verminderung der Stoßzahl zur Folge in dem nämlichen Verhältnis, in welchem die verfügbare Oberfläche kleiner ist als die ganze Oberfläche der Deckungssphären: Clausius fand für dasselbe zuerst den Ausdruck $\frac{v - \frac{11}{8} b}{v}$; damit kommt also in den Zähler die Größe $(v - \frac{11}{8} b)$ und ergibt sich der oben angegebene Wert des Faktors. Der van der Waalssche Faktor $\frac{v}{v - b}$ nimmt erstens auf das Überdecken der Deckungssphären keine Rücksicht und schlägt zweitens die Volumkorrektion auf die Hälfte des richtigen Wertes an [1]).

Verbesserung der Volumkorrektion.

Der soeben diskutierte Faktor $\frac{v - \frac{11}{8} b}{v - 2b}$ kann nun noch bei der Verbesserung der Zustandsgleichung, beispielsweise in der Lorentzschen Form, verwendet werden. Bei der Herleitung dieser Gleichung (S. 212) wurde nämlich für die Stoßzahl der Moleküle der übliche, bei Vernachlässigung der Dicke der Moleküle geltende Ausdruck verwendet, und man wird ein genaueres Ergebnis erhalten, wenn man die Stoßzahl mit dem obigen Faktor

[1]) Für die Diskussion dieser Frage vgl. noch: L. Boltzmann, Kon. Ak. v. Wet. Amsterdam 7, 477 (1898/99). — J. D. van der Waals, ebenda, S. 537. — J. D. van der Waals jr., ebenda 11, 640 (1903); Physik. Zeitschr. 5, 20 (1903); Arch. Néerl. (2) 8, 285 (1903). — Ph. A. Kohnstamm, Kon. Ak. v. Wet. Amsterdam, April 1904.

multipliziert; für den Korrektionsdruck wird dann statt $\frac{2}{3} L \frac{b}{v}$ der Ausdruck $\frac{2}{3} L \frac{b}{v} \times \beta$ gefunden, wenn der fragliche Faktor im allgemeinen durch β dargestellt wird, und für die Zustandsgleichung

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v}\left(1 + \beta\frac{b}{v}\right).$$

Eine ähnliche Korrektion läßt sich in der Methode von Korteweg und Jäger mit gleichem Resultat anbringen.

Man hat versucht, die Annäherung bei der Auswertung von β weiter zu treiben: Was die Volumkorrektion im Nenner anbetrifft, läßt sich die Annäherung nach Boltzmann [1]) noch leicht einen Schritt weiter führen: es ist nämlich offenbar ein zu großes Volum $2b$ von v abgezogen worden, da ja die Deckungssphären einander teilweise überdecken; eine leichte Rechnung ergibt für das nächste Glied den Wert $+\frac{17}{16}\frac{b}{v^2}$. Aber auch dann ist weder im Nenner noch auch im Zähler ein absolut genauer Ausdruck erreicht: es ist nämlich noch dem Umstande Rechnung zu tragen, daß mehr als zwei Deckungssphären zugleich übereinander fallen können, aber es ist noch nicht gelungen, die Zahlenwerte der nachfolgenden Glieder zu bestimmen. Der allgemeine Ausdruck für β kann folgendermaßen geschrieben werden:

$$\beta = \frac{v - \frac{11}{8} b + B\frac{b^2}{v} + \cdots}{v - 2b + \frac{17}{16}\frac{b^2}{v} + \cdots}.$$

Man vergleiche die Diskussion des Einflusses dieses Faktors auf die Eigenschaften der Zustandsgleichung im zwölften Kapitel auf S. 165 ff.

Methode des Virials.

Diese Methode der Behandlung des vorliegenden Problems, wiewohl gewissermaßen eine indirekte, ist wohl die wichtigste und sicherste, welche zur Verfügung steht; die sogenannte Virial-

[1]) L. Boltzmann, l. c. S. 165 ff. (1899).

gleichung wurde von **Clausius** in die kinetische Theorie eingeführt [1]). Wir fassen die einzelnen materiellen Teilchen — Atome oder Moleküle —, aus denen die Substanz aufgebaut ist, ins Auge: es seien m die Masse eines Teilchens, x, y und z seine rechtwinkeligen Koordinaten, X, Y und Z die Komponenten der auf das Teilchen wirkenden Kraft. Für jedes Teilchen gilt dann nach der Mechanik die Beziehung:

$$X = m\frac{d^2 x}{dt^2}, \quad Y = m\frac{d^2 y}{dt^2}, \quad Z = m\frac{d^2 z}{dt^2}.$$

Nun berechne man für jedes Teilchen die Produkte Xx, Yy und Zz, und dann für die Gesamtzahl der Teilchen die Summe $\Sigma(Xx + Yy + Zz)$, eine Größe, welche von **Clausius** das „Virial" der Kräfte X, Y, Z genannt wurde. Betrachten wir z. B. zunächst das Produkt Xx: dafür läßt sich folgendes schreiben:

$$Xx = mx\frac{d^2 x}{dt^2} = m\frac{d}{dt}\left(x\frac{dx}{dt}\right) - m\left(\frac{dx}{dt}\right)^2$$
$$= \frac{d^2}{dt^2}\left(\tfrac{1}{2}mx^2\right) - m\left(\frac{dx}{dt}\right)^2,$$

ähnliches gilt für die beiden anderen Koordinaten, und für das Virial erhält man daher den Ausdruck:

$$\Sigma(Xx + Yy + Zz)$$
$$= \frac{d^2}{dt^2}\Sigma\tfrac{1}{2}m(x^2 + y^2 + z^2) - \Sigma m\left\{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2\right\}.$$

Es erfüllt nun aber die innere Bewegung einer Substanz eine spezielle Bedingung, welche uns erlaubt, die erstere Summe wegzulassen; die Bewegung ist nämlich, wie es heißt, „stationär", d. h. wiewohl die Bewegung eines einzelnen Teilchens eine sehr verwickelte und sich wohl nimmer wiederholende ist, so ist doch die durchschnittliche Verteilung der Teilchen und deren Bewegung mit der Zeit unveränderlich. Es kann also z. B. die Größe $\Sigma\frac{1}{2}mx^2$ keine auf die Dauer veränderliche oder mit der Zeit merklich schwankende sein, und es ist deshalb $\frac{d^2}{dt^2}\Sigma\frac{1}{2}mx^2$ gleich Null zu setzen, und das nämliche gilt für die korrespondierenden Aus-

[1]) R. **Clausius**, Pogg. Ann. **141** (1870).

drücke in y und z. Für die Virialgleichung ergibt sich also einfach:

$$\Sigma(Xx + Yy + Zz) = -\Sigma m \left\{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2\right\}$$
$$= -\Sigma m u^2 = -2\,Lv,$$

wobei wir in Übereinstimmung mit früher die kinetische Energie der molekularen Bewegungen pro Volumeinheit mit L angedeutet haben.

Um aus dieser Virialgleichung eine Zustandsgleichung zu erhalten, hat man einfach das Virial für alle auf die Teilchen wirkenden Kräfte auszurechnen, also erstens für den äußeren Druck, zweitens für die anziehenden Kräfte der Moleküle und drittens für die Kräfte, welche die Moleküle während der Stöße aufeinander ausüben. Schon ohne spezielle Rechnungen läßt sich leicht voraussehen, daß der Wert des Virials durchaus von der Wahl des Koordinatenursprunges und der Achsenrichtungen unabhängig ausfallen wird.

Das Virial des äußeren Druckes liefert $-3\,pv$: man ersieht dies sofort im besonderen Falle, wo die Substanz in einem rechtwinkeligen Raume, dessen Kanten den Achsen parallel gestellt werden, enthalten ist; jede der drei Summen ΣXx, ΣYy und ΣZz hat dann offenbar den Wert $-pv$. Das Ergebnis läßt sich auch leicht im allgemeinen beweisen [1]).

Läßt man also die molekularen Kräfte und das Volum der Moleküle außer Betracht, so kommt die Gleichung:

$$-3\,pv = -2\,Lv \quad \text{oder} \quad p = \tfrac{2}{3}L$$

zum Vorschein, welche wir schon früher auf andere Weise aus der kinetischen Theorie erhalten haben.

Um das Virial der Anziehungen zu berechnen [2]), fassen wir zwei bestimmte Volumelemente dv_1 und dv_2 ins Auge, welche sich in der Entfernung r befinden. Stellt $f(r)$ die Anziehung zwischen zwei Teilchen dar, so ist das Virial für jedes Paar von Molekülen in den beiden Elementen gleich $-rf(r)$; die Gesamtzahl von Molekülen sei wieder durch n dargestellt, und die Elemente ent-

[1]) L. Boltzmann, Gastheorie II, S. 142 (1898). — J. D. van der Waals, Kontinuität I, S. 7 (1899).

[2]) L. Boltzmann, l. c., S. 151.

halten also $\frac{n}{v} d v_1$ bzw. $\frac{n}{v} d v_2$ Moleküle. Das Virial für die beiden Elemente ist somit

$$-\frac{n^2}{v^2} d v_1 \, d v_2 \, r f(r).$$

Summieren wir jetzt zunächst mit Hinsicht auf das Element dv_2, so erhalten wir das gesamte Virial der in dv_1 enthaltenen Moleküle auf alle übrigen in der Gestalt:

$$-\frac{d v_1}{v^2} n^2 \int r f(r) \, d v_2 .$$

Nun hat aber die Größe $n^2 \int r f(r) \, d v_2$ für alle Volumelemente $d v_2$ im Gase denselben Wert, da nur die in molekularen Entfernungen befindlichen Moleküle dazu merklich beitragen, und man kann somit ohne weiteres über alle Volumelemente $d v_1$ summieren. Um mit früheren Bezeichnungen in Übereinstimmung zu bleiben, schreiben wir für letzteren Ausdruck $3a$, und das Attraktionsvirial wird also gleich $-\frac{3a}{v}$.

Die Berechnung des dritten Teiles des Virials, welche wie alle auf die Stöße sich beziehenden Rechnungen ziemlich mühsam ist und zuerst von Lorentz[1]) und später in anderer Weise von Boltzmann[2]) ausgeführt worden ist, ergibt übereinstimmend das Resultat: $\frac{2}{3} \pi s^3 n^2 m u^2 / v$: führt man hierin die Größe $b = \frac{2}{3} \pi s^3 n$ ein, so läßt sich dieses Glied des Virials in der Gestalt $2 L b$ schreiben, da $L = \frac{1}{2} n m u^2 \frac{1}{v}$ ist, und die Virialgleichung wird:

$$-3 p v - 3 \frac{a}{v} + 2 L b = -2 L v,$$

oder auch durch Multiplikation mit $-\frac{1}{3 v}$,

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) = \frac{2}{3} L \left(1 + \frac{b}{v}\right) = \frac{R T}{v} \left(1 + \frac{b}{v}\right).$$

Damit ist die Zustandsgleichung in der Lorentzschen Gestalt wieder gefunden.

[1]) H. A. Lorentz, Wied. Ann. 12, 127, 660 (1881).

[2]) L. Boltzmann, Gastheorie II, S. 149 ff. (1898).

Modifizierte Theorie.

In der obigen Herleitung des Virials für die molekularen Anziehungen wurde angenommen, daß nur die in molekularer Entfernung von einem bestimmten Molekül sich befindenden Moleküle zum Virial beitragen; um zu untersuchen, inwieweit diese spezielle Hypothese berechtigt und erforderlich ist, können wir das Virial nach einer von Sutherland und Bakker[1]) verwendeten Methode ausrechnen. Man betrachtet dann nicht ein Volumelement, sondern ein bestimmtes Molekül. Der ganze dasselbe umgebende Raum sei wieder homogen von Molekülen erfüllt: nur die Deckungssphäre des Moleküls, dessen Radius wieder mit s bezeichnet sein möge, bleibt von Molekülzentren frei. Übrigens bleibt die Beweisführung, welche wir nicht weiter mitteilen wollen, dieselbe wie vorher und man findet das Virial in der Form

$$-\frac{2\pi}{v}\int_s^\infty r^3 f(r)\,dr,$$

und daher für das Attraktionsglied, indem man wie oben mit $-\frac{1}{3v}$ multipliziert,

$$\frac{2\pi}{3v^2}\int_s^\infty r^3 f(r)\,dv,$$

wie schon auf S. 182 mitgeteilt wurde. Dieser Ausdruck ist zwar, wie bei obiger Herleitung, dem Quadrate der Dichtigkeit proportional, aber das Integral ist nun nur für bestimmte Wirkungsgesetze endlich. Setzt man z. B. $f(r) = \frac{f}{r^n}$, so muß, wie man leicht einsieht, n größer als 4 angenommen werden. Ein unendlich großer Wert bedeutet offenbar, daß man nicht bis an die Grenze ∞, sondern bis an die endliche äußere Grenze des Raumes integrieren soll; es würde dann das Glied von der Größe und der Gestalt des Raumes abhängen, was sich jedoch nicht mit unseren

[1]) W. Sutherland, Phil. Mag. (5) **22**, 81 (1886); **24**, 113 (1887). — G. Bakker, Zeitschr. f. phys. Chem. **21**, 497 (1896).

Erfahrungen über die Wirkungsweise der molekularen Kräfte vereinigen läßt.

Man kann nun auch noch nach Reinganum die ungleichmäßige Verteilung der Moleküle in dem das Molekül umgebenden Raume in Betracht ziehen. Den Anziehungen zufolge ist die Dichtigkeit der Moleküle in der unmittelbaren Nähe eines Moleküls größer als in einiger Entfernung; nach einem sehr allgemeinen von Boltzmann entdeckten Prinzip hat man die normale Dichtigkeit in jedem Punkte mit dem Faktor $e^{\frac{n\chi(r)}{RT}}$ zu multiplizieren, wo $\chi(r)$ die Arbeit darstellt, welche gewonnen wird, wenn man ein Molekül aus einer mittleren Lage, wo die Attraktionen sich kompensieren, bis auf die Entfernung r einem bestimmten Molekül nähert. Man hat bisher diese Funktion von r im allgemeinen Falle noch nicht bestimmen können: nur für den Fall einer ziemlich großen Verdünnung, wo für die mittlere Entfernung eine unendlich große Zahl gesetzt werden darf, hat Reinganum das Virial ausrechnen können; der Faktor nimmt dann die Form $e^{c/T}$ an, wo c nicht mehr vom Volumen abhängig ist[1]).

Es sei noch auf den nahen Zusammenhang zwischen Virial einerseits und der potentiellen Energie der Moleküle andererseits hingewiesen: letztere Größe läßt sich in ganz ähnlicher Weise wie das Virial berechnen; wie wir schon auf S. 183 gesehen haben, findet man für ein Wirkungsgesetz $f(r) = \frac{f}{r^n}$ das Resultat

$$-\frac{2\pi f}{(n-1)v}\int_s^\infty \frac{dr}{r^{n-3}}.$$

Es ist also das Virial einfach das $(n-1)$-fache der potentiellen Energie. Nach der oben an erster Stelle gegebenen Herleitung war das Virial $-\frac{3a}{v}$: die Energie ist dann, wie früher gezeigt wurde, von der Form $-\frac{a}{v}$; das Verhältnis ist daher dann gleich 3, was nur für $n = 4$ mit dem obigen Ergebnis übereinstimmt.

[1]) Die von Reinganum auf diese Weise erhaltene Gleichung wurde früher betrachtet (S. 176 ff.).

Nach der Virialmethode kann man auch die genauere Form der Volumkorrektion erhalten, wenn man bei der Berechnung des Virials der Stoßkräfte statt der normalen Stoßzahl die für das Molekularvolum korrigierte Zahl einführt: man hat dazu einfach mit dem Faktor β, gerade wie oben auf S. 219, zu multiplizieren, und das Ergebnis ist in jeder Hinsicht dasselbe wie dort. Der Einfluß der ungleichmäßigen Verteilung der Moleküle auf die Volumkorrektion wurde früher schon erörtert.

Andere Anwendung der Virialgleichung.

Van der Waals [1]) hat versucht, das Virial der Stoßkräfte auf einfachere Weise zu ermitteln: er betrachtet den Effekt dieser Kräfte auf ein Molekül als von dem im Raume herrschenden Druck herrührend und damit äquivalent. Wir wissen nach dem Obigen schon, wie das Virial eines Druckes zu berechnen ist: derselbe wird mit dem dreifachen Volum des Systems, auf welches er wirkt, also hier mit dem dreifachen Volum der Moleküle, multipliziert. Da jedoch der Druck in diesem Falle von Stößen mit anderen Molekülen herrührt, so muß offenbar, statt des Volumens der Moleküle selbst, dasjenige ihrer Deckungssphären $2b$ eingeführt werden. Von dem so erhaltenen Werte muß die Hälfte genommen werden, weil ein Druck, den ein Molekül auf ein zweites ausübt, zugleich vom zweiten auf das erste ausgeübt wird, also sonst zweimal in die Rechnung eingehen würde. Für den im Raume herrschenden Druck nahm van der Waals einfach $\left(p+\frac{a}{v^2}\right)$. Das Virial der Stöße wäre also (das Vorzeichen ist positiv):

$$3\left(p+\frac{a}{v^2}\right)\times 2b\times \tfrac{1}{2} = 3\left(p+\frac{a}{v^2}\right)b$$

und führt man dies in die Virialgleichung ein, so kommt:

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT,$$

was wieder mit der früheren Gleichung im Einklang ist.

---

[1]) J. D. van der Waals, Kontinuität I, S. 60 ff. (1899).

Auf dem nämlichen Wege versuchte nun van der Waals das nächste Glied in der Volumkorrektion, welches, wie wir gesehen haben, von dem Überdecken der Deckungssphären herrührt, zu bestimmen; für denjenigen Teil dieser Deckungssphären, welcher doppelt gezählt wird, und also vom Volum $2b$ abzuziehen ist, findet er in Übereinstimmung mit Boltzmann $\frac{17}{16}\frac{b^2}{v}$, und das freie Deckungsvolum ist daher gleich $2b - \frac{17}{16}\frac{b^2}{v}$. Setzt man dies anstatt $2b$ in das Stoßvirial ein, so kommt

$$3\left(p + \frac{a}{v^2}\right)\left(b - \frac{17}{32}\frac{b^2}{v}\right)$$

und die Zustandsgleichung wird

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)\left(v - b + \frac{17}{32}\frac{b^2}{v}\right) = RT.$$

Der Koeffizient stimmt hier nicht mit dem auf anderem Wege (S. 165, 218) ermittelten $\frac{3}{8}$ überein.

Gegen die obige Beweisführung hat van der Waals jr.[1]) das Bedenken geltend gemacht, daß für den auf die Deckungssphären wirkenden Druck ein von $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)$ abweichender Wert zu verwenden sei; letztere Größe ist nämlich der Druck auf die Wand pro Flächeneinheit berechnet, aber die Stöße wirken, wie wir gesehen haben, nicht auf die ganze Oberfläche der Wand, sondern im Mittel nur auf den $\frac{v-b}{v}$ ten Teil derselben; der Stoßdruck pro Flächeneinheit der freien Wand ist daher im Verhältnis $\frac{v}{v-b}$ größer als $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)$ und es ist dieser Druck, welcher auch hier als auf die freie Oberfläche der Moleküle wirkend angesehen werden soll. Wenn man also zunächst das Überdecken der Deckungssphären außer Betracht läßt, so entsteht als Ergebnis für das Virial der Stoßkräfte:

$$3\left(p + \frac{a}{v^2}\right)\frac{v}{v-b}\,b$$

[1]) J. D. van der Waals jr., Kon. Ak. v. Wet. Amsterdam 11, 640 (1903); Physik. Zeitschr. 5, 20 (1903).

und die Endgleichung wird:

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)v\frac{v-2b}{v-b}=RT,$$

also die Gleichung in der Form, wie sie Boltzmann erhielt, was in erster Annäherung noch mit der Gleichung von van der Waals übereinstimmt. Nun muß jedoch das teilweise Zusammenfallen der Deckungssphären wieder berücksichtigt werden: wie wir auf S. 218 sahen, ist nach Clausius im Mittel der $\frac{v-\frac{11}{8}b}{v}$ Teil ihrer gesamten Oberfläche frei, und verteilt man daher den auf die freie Oberfläche wirkenden Druck $\left(p+\frac{a}{v^2}\right)\frac{v}{v-b}$ über die ganze Oberfläche, so findet man den Druck $\left(p+\frac{a}{v^2}\right)\frac{v-\frac{11}{8}b}{v-b}$ als denjenigen, welcher pro Flächeneinheit der ganzen Oberfläche wirkt. Bei der Berechnung des Virials wendet van der Waals jr. diesen Druck an und korrigiert das Volum der Moleküle nicht infolge des Überdeckens der Sphären und es ergibt sich dann:

$$3\left(p+\frac{a}{v^2}\right)\frac{v-\frac{11}{8}b}{v-b}\,b$$

und die Zustandsgleichung wird in zweiter Annäherung

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)\left(v-b+\frac{3}{8}\frac{b^2}{v}\right),$$

was jetzt mit den früheren Resultaten übereinstimmt. Warum die Rechnung aber so und nicht in anderer Weise zu führen ist, ist ziemlich undeutlich, z. B. warum der Druck für die überdeckte Oberfläche, und nicht für das Volum korrigiert werden soll, was doch bei der Anwendung der Virialmethode eher zu erwarten wäre. Kohnstamm[1]), der die verschiedenen Methoden kritisch untersucht hat, will statt des halben Volums der Deckungssphären das ganze in Rechnung bringen, was jedoch nicht auf richtige Ergebnisse führen würde und auch dem Verfasser als unrichtig erscheint. Versucht man die hier obwaltenden Unsicherheiten durch nähere Betrachtung aufzuklären, so findet man sich von

[1]) Ph. A. Kohnstamm, Kon. Ak. v. Wet. Amsterdam, April 1904, p. 961.

selbst genötigt, auf die früheren direkten Methoden der Berechnung des Virials nach **Lorentz** und **Boltzmann** zurückzugehen. Nach des Verfassers Anschauung sind dergleichen indirekte Methoden, welche doch am Ende nichts lehren können, was nicht auch durch direkte Methoden zu erhalten wäre, und die nur so lange überzeugend wirken, als ihre Ergebnisse sich mit den anderen decken, im allgemeinen nicht zu empfehlen.

Anwendung der Theorie der zyklischen Bewegung.

Bei den im Vorhergehenden besprochenen Untersuchungen wurde immer von etwaigen Bewegungen und Kraftwirkungen im Inneren der Moleküle abgesehen und nahm man sogar bei der Berechnung des Virialgliedes der Zusammenstöße zwischen den Molekülen Kugelgestalt und vollkommene Elastizität für dieselben an. Die Verwendbarkeit der Virialmethode ist jedoch nicht auf diesen Fall beschränkt: man wird sie auch bei zukünftigen Erweiterungen der Theorie mit Erfolg benutzen können; denkt man sich das Molekül aus Atomen aufgebaut und bildet sich eine bestimmte Vorstellung über die zwischen denselben anzunehmenden Wirkungen, so wird es sofort möglich sein, den Virialbegriff auf diesen Fall anzuwenden und die den gemachten Hypothesen entsprechende Zustandsgleichung herzuleiten. Wir haben schon früher die Gründe besprochen, nach welchen man einen Einfluß von seiten der molekularen Struktur auf die Eigenschaften der Stoffe, speziell in den dichteren Zuständen, und daher auch auf die Zustandsgleichung, anzunehmen hat.

Ein erster Schritt in der Behandlung dieses Problems ist von van der Waals gemacht worden [1]): er hat dabei jedoch nicht die Virialmethode benutzt, sondern die Theorie der zyklischen Bewegung herbeigezogen, welche in der Anwendung auf das vorliegende Problem mit der ersteren nahe verwandt erscheint.

Der Begriff einer zyklischen Bewegung deckt sich hier fast vollständig mit dem der stationären Bewegung. Als Typus einer zyklischen Bewegung betrachte man die einer Flüssigkeit in einem in sich selbst geschlossenen Rohre. Der Bewegungszustand ist

---

[1]) J. D. van der Waals, Zeitschr. physik. Chem. **38**, 257 (1901); Arch. Néerl. (2) **4**, 231; **6**, 47 (1901); **9**, 1 (1904).

in jedem Durchschnitt des Rohres stationär; der Zustand des Systems hängt nicht von den Koordinaten, welche den Stand der Teilchen bestimmen, sondern nur von den Geschwindigkeiten ab. Bei der Bewegung bleibt der Charakter der zyklischen beibehalten, wenn man sich z. B. das Rohr als dehnbar vorstellt, falls man annimmt, daß eventuelle Vergrößerung oder Verkleinerung des Röhrendurchschnitts immer mit so kleiner Geschwindigkeit vorgenommen werden, daß derselbe in jedem Augenblick als unveränderlich betrachtet werden darf: die Energie der Bewegung bleibt dann als eine quadratische Funktion der zyklischen Geschwindigkeiten ausdrückbar, während die in dieser Funktion vorkommenden Koeffizienten von den langsam veränderlichen Koordinaten abhängen werden. Für eine solche Bewegung gilt die Gleichung:

$$P = \frac{d(L-V)}{dp},$$

wo p eine langsam veränderliche Koordinate, P die zugehörige Kraftkomponente, L die als quadratische Funktion der Geschwindigkeiten der zyklischen Bewegung ausgedrückte lebendige Kraft und V die potentielle Energie der wirkenden Kräfte darstellen. Es entsteht diese Gleichung unmittelbar aus den allgemeinen Lagrangeschen Bewegungsgleichungen, welche bekanntlich noch ein Glied der Gestalt $\frac{d}{dt}\left\{\frac{d(L-V)}{dq}\right\}$ enthalten, wo q eine zyklische Geschwindigkeit angibt, indem dasselbe dem zyklischen Charakter der Bewegung zufolge verschwinden muß.

Es läßt sich nun wohl ohne weiteres einsehen, daß den molekularen Bewegungen der Charakter einer komplizierten zyklischen Bewegung zukommt, und daß sich obige Gleichung auf dieselben anwenden lassen muß. Für die langsam veränderliche Koordinate nehme man das Volum v, mit p als die zugehörige Kraftkomponente — es wird ja die Arbeit bei Änderung des Volums durch $p\,dv$ dargestellt. Die kinetische Energie ist jetzt als Funktion der molekularen Geschwindigkeiten und des Volums v auszudrücken. Man kann die Geschwindigkeiten, welche in der kinetischen Energie auftreten, noch in verschiedener Weise wählen, aber die Wahl soll jedenfalls so geschehen, daß die innere Bewegung der ganzen Masse durch dieselben vollständig bestimmt

ist. Da die inneren Bewegungen durch die ganze Substanz als gleichmäßig verteilt angenommen werden müssen, so können wir uns auf die Betrachtung einer bestimmten Zahl der in einem Volumelement, z. B. in einem kleinen Kubus, enthaltenen Teilchen beschränken. Da die molekulare Bewegung in allen Richtungen gleich groß ist, so ist offenbar die innere Bewegung vollständig durch die in der Zeiteinheit durch eine beliebige Seitenfläche des Kubus hindurchfahrenden Moleküle bestimmt: wir wollen also diese Zahl als die zyklische Geschwindigkeit q wählen. Ändert man das Volum der ganzen Substanzmasse, so werden jetzt die betrachteten Teilchen, oder wenigstens die gleiche Zahl von Teilchen, in einem anderen Kubus enthalten sein, der im nämlichen Verhältnis wie das ganze Volum geändert ist. Die Seitenflächen ändern sich dann augenscheinlich wie $\sqrt[3]{v^2}$. Nun haben wir früher gesehen, wie die Geschwindigkeiten der Moleküle mit der Zahl der durch eine Fläche passierenden Moleküle zusammenhängen: es ist nämlich letztere Zahl erstens den Geschwindigkeiten u, zweitens der Größe der Fläche und drittens der Zahl von Molekülen pro Volumeinheit proportional, also u, $v^{2/3}$ und $\frac{1}{v}$, d. h. q ist proportional $\frac{u}{v} v^{2/3}$ und daher umgekehrt u proportional $q v^{1/3}$. Die kinetische Energie der betrachteten, im Kubus enthaltenen Teilchen, und demnach auch die kinetische Energie der ganzen Substanzmasse, ist also mit $q^2 v^{2/3}$ proportional, d. h. es ist

$$L = A q^2 v^{2/3}$$

zu setzen.

Wir können jetzt die obige Bewegungsgleichung anwenden: wenn wir zunächst die molekularen Kräfte, welche aus V hervorgehen, unberücksichtigt lassen, so erhalten wir:

$$p = \frac{\partial L}{\partial v} = \tfrac{2}{3} A q^2 v^{-1/3}$$

oder

$$p v = \tfrac{2}{3} A q^2 v^{2/3} = \tfrac{2}{3} L,$$

womit wir die bekannte Zustandsgleichung für ideale Gase wiedergefunden haben. Man wird bemerken, daß wir hier die ganze kinetische Energie, nicht wie früher die kinetische Energie pro Volumeinheit, mit L bezeichnet haben.

Fügen wir weiter das die potentielle Energie enthaltende Glied hinzu, so entsteht die allgemeinere Gleichung:

$$\left(p + \frac{\partial V}{\partial v}\right) v = \tfrac{2}{3} L = \left(p + \frac{a}{v^2}\right) v,$$

wo wieder nach früher $\frac{\partial V}{\partial v}$ in der Gestalt $\frac{a}{v^2}$ geschrieben worden ist.

Schließlich soll auch wieder das Molekularvolum in Betracht gezogen werden: ohne uns hier in die Richtigkeit der Behandlung zu vertiefen, nehmen wir an, daß einfach das vierfache Volum der Moleküle b von v abgezogen werden darf; es ist dann also:

$$L = A q^2 (v - b)^{2/3}$$

und

$$\left(p + \frac{\partial V}{\partial v}\right)(v - b) = \tfrac{2}{3} L = R T.$$

Wollen wir die obige Methode nun weiter verwenden, um den Einfluß einer etwaigen Veränderlichkeit der Moleküle selbst herzuleiten, so ist eine ziemlich bestimmte Vorstellung über die Art der molekularen Struktur erforderlich. Van der Waals hat die beiden einfachsten Fälle, wo das Molekül zwei und drei Atome enthält, untersucht; wir wollen uns hier auf die Betrachtung zweiatomiger Stoffe beschränken. Van der Waals nimmt an, daß die beiden Atome in diesem Falle der sie verbindenden Geraden entlang einfach hin und her fliegen: auf eine etwaige Rotation der Atome um ihren Schwerpunkt wird also keine Rücksicht genommen. Als die zyklische Geschwindigkeit q' der intramolekularen Bewegung betrachtet er die Zahl der Schwingungen pro Zeiteinheit. Nennt man die kleinsten Entfernungen der beiden Atome von ihrem Schwerpunkte bei dem Zusammenstoß bzw. r_0' und r_0'' und die extremen Entfernungen r' und r'', so sind offenbar die beiden Geschwindigkeiten den Größen $q'(r' - r_0')$ und $q''(r'' - r_0'')$ proportional; für die kinetischen Energien der beiden Atome L' und L'' läßt sich daher schreiben:

$$L' = B'(r' - r_0')^2 q'^2 \qquad L'' = B''(r'' - r_0'')^2 q''^2$$

und für die ganze Energie, wenn man die Energie der fortschreitenden Bewegung der Moleküle addiert:

$$L = A (v - b)^{2/3} q^2 + B'(r' - r_0')^2 q'^2 + B''(r'' - r_0'')^2 q''^2.$$

Unter Volum eines Moleküls kann nun der Inhalt des von den Atomen bei ihrer Bewegung beschriebenen Zylinders verstanden werden; nennt man die Durchschnitte der beiden Atome S' und S'', so ist das Volum dieses Zylinders gleich

$$S' r' + S'' r'' = k b,$$

wo k eine Konstante darstellt, während das Minimalvolum gleich

$$S' r_0' + S'' r_0'' = k b_0$$

zu setzen ist.

Man kann nun die Bewegungsgleichung der zyklischen Bewegung sowohl auf die ganze Substanzmenge, wie auf das von einem Molekül gebildete System anwenden. Für erstere findet man wie oben:

$$\left(p + \frac{\partial V}{\partial v}\right)(v - b) = \tfrac{2}{3} L_p = R T,$$

wo L_p die Energie der progressiven Bewegung angibt. Für das Molekül ist als langsam veränderliche Koordinate das Molekularvolum b zu nehmen, aber eine derselben entsprechende Kraftkomponente gibt es in diesem Falle nicht; es ergibt sich daher die Gleichung:

$$0 = \frac{\partial L}{\partial b} - \frac{\partial V_b}{\partial b} = -\tfrac{2}{3} A (v - b)^{-1/3} q^2 + 2 B' (r' - r_0') q'^2 \frac{d r'}{d b}$$
$$+ 2 B'' (r'' - r_0'') q''^2 \frac{d r''}{d b} - \frac{\partial V_b}{\partial b},$$

wo V_b die potentielle Energie der zwischen den Atomen wirkenden Kräfte andeutet, oder nach Elimination der Konstanten:

$$0 = -\left(p + \frac{\partial V}{\partial v}\right) + \frac{2 L'}{r' - r_0'} \frac{d r'}{d b} + \frac{2 L''}{r'' - r_0''} \frac{d r''}{d b} - \frac{\partial V_b}{\partial b}.$$

Da zwischen den Größen r noch die Relation $r' : r'' = r_0' : r_0''$ besteht, so beweist man leicht:

$$\frac{1}{r' - r_0'} \frac{d r'}{d b} = \frac{1}{r'' - r_0''} \frac{d r''}{d b} = \frac{1}{b - b_0}$$

und die Zustandsgleichung des Moleküls reduziert sich auf:

$$\left(p + \frac{\partial V}{\partial v} + \frac{\partial V_b}{\partial b}\right)(b - b_0) = 2 (L' + L'').$$

Nach einem bekannten Satze aus der kinetischen Theorie besteht in dem stationären Zustande ein Zusammenhang zwischen den Energiemengen der verschiedenen stattfindenden molekularen Bewegungen, nämlich derart, daß jeder Bewegungsfreiheit eine gleiche kinetische Energie zukommt. Die progressive Bewegung der Moleküle hat drei, den Dimensionen des Raumes entsprechende Bewegungsfreiheiten: jeder derselben kommt daher eine Energie $\frac{1}{3} L_p$ zu; die Zahl der Bewegungsfreiheiten in der oben angenommenen intramolekularen Struktur ist eins, entsprechend der Bewegung der Atome längs einer bestimmten Linie. Nach dem obigen Satze muß nun auch $L' + L'' = \frac{1}{3} L_p$ sein.

Schließlich nimmt van der Waals noch an, daß die Atome nach ihrem Schwerpunkte angezogen werden mit einer Kraft, welche den Entfernungen r proportional ist: dann muß aber die potentielle Energie V_b eine quadratische Funktion von $(b - b_0)$ und daher $\frac{\partial V_b}{\partial b}$ einfach der Größe $(b - b_0)$ proportional sein; setzen wir also

$$\frac{\partial V_b}{\partial b} = \alpha (b - b_0),$$

so nehmen die Gleichungen die endgültige Gestalt an:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\,T$$

$$\left\{p + \frac{a}{v^2} + \alpha (b - b_0)\right\}(b - b_0) = R\,T.$$

Denkt man sich die veränderliche Größe b aus diesen beiden Gleichungen eliminiert, so würde die resultierende Gleichung die eigentliche Zustandsgleichung zwischen p, v und T darstellen.

Wenden wir die Gleichungen zunächst auf den Fall an, wo der Druck sehr klein und daher das Volum sehr groß ist, so ergibt sich aus letzterer Gleichung die Beziehung

$$\alpha (b_g - b_0)^2 = R\,T,$$

wo die molekulare Konstante für ein unendliches Volum gleich b_g gesetzt worden ist. Wenn man jetzt aus den Gleichungen den Ausdruck $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)$ und zugleich α eliminiert, so folgt:

$$\frac{b - b_0}{v - b} = 1 - \left(\frac{b - b_0}{b_g - b_0}\right)^2.$$

Diese Gleichung zeigt, wie das Molekularvolum b sich bei einer Kompression ändert: die Grenzwerte von b sind einerseits b_g für unendliche Verdünnung und andererseits b_0 für die höchste Kondensation, also bei sehr hohem Druck oder für die Flüssigkeit bei niedriger Temperatur. Die Gleichung drückt, leider in ziemlich verwickelter Weise, die Abhängigkeit des Molekularvolums b vom Volum v aus; in Kombination mit der obigen einfachen Zustandsgleichung soll sie das Verhalten zweiatomiger Stoffe darzustellen imstande sein. Aus unseren früheren Betrachtungen wissen wir schon, daß die Darstellung der Erscheinungen nur gelingen kann, wenn für eine oder mehrere der Konstanten a, b_0 und b_g auch noch eine Abhängigkeit von der Temperatur angenommen wird: a priori läßt sich aber nicht feststellen, welche derselben man zu wählen hat, und man kann sich ganz von der Erfahrung leiten lassen.

Van Laar [1]) hat diese Gleichung bei Wasserstoff geprüft, dabei hat er a als eine absolute Konstante betrachtet, und dann aus den Beobachtungen von Amagat hergeleitet, welche Größen mit der Temperatur veränderlich sind. Es ergab sich nach dieser Methode:

Temperatur	a	b_g	b_0	$\frac{a}{R}\,10^{-7}$
0°	0,000 300	0,000 917	0,000 463	132
100	0,000 300	0,000 917	0,000 387	133
200	0,000 300	0,000 910	0,000 306	130

Es wäre also das Grenzvolum im Gaszustande von der Temperatur fast unabhängig, dagegen scheint das Volum der Moleküle bei Erwärmung abzunehmen. Setzt man die obigen Zahlenwerte in die Formel $\alpha(b_g - b_0)^2 = RT$ ein, so findet man für α bei den drei Temperaturen fast genau gleiche Werte: d. h. die Kohäsionskräfte im Inneren des Moleküls sind von der Temperatur unabhängig. Es sei hierzu bemerkt, daß van der Waals bei der Anwendung der obigen Theorie auf Kohlensäure zu einem abweichenden Resultat gekommen ist: es sollte nämlich dort die

[1]) J. J. van Laar, Arch. Néerl. (2) 9, 389 (1904); Boltzmann-Festschrift, S. 316 (1904).

Kohäsionskonstante α der absoluten Temperatur T proportional sein.

Es lassen sich jetzt die kritischen Größen berechnen und so die Gleichung auf die Probe stellen. Die obige Tabelle erlaubt uns den Wert von b_0 bei der kritischen Temperatur a priori mit großer Annäherung vorauszusagen; es ergibt sich ungefähr $b = 0{,}000\,650$. Die kritischen Gleichungen lassen sich wieder leicht hinschreiben. Wir wollen auf die Mitteilung derselben jedoch verzichten und nur das Ergebnis für Wasserstoff hier anführen: es wurden für das kritische Volum der Moleküle b_k und für das kritische Volum v_k folgende Zahlenwerte erhalten:

$$v_k = 2{,}87\, b_g = 2{,}80\, b_k = 3{,}97\, b_0 = 0{,}002\,579.$$

Das Verhältnis zwischen kritischem Volum und Grenzvolum der Flüssigkeit stimmt vollständig mit der für die meisten untersuchten Substanzen geltenden Zahl 4 : 1. Das kritische Volum ist noch nicht unmittelbar beobachtet worden: van Laar nimmt für Wasserstoff das Gesetz der geraden Mittellinie in der für die nichtassoziierten Stoffe geltenden Form an und berechnet dann aus der Dichtigkeit des Wasserstoffs beim Schmelzpunkt das kritische Volum: die Berechnung ergibt einen genau mit dem oben erhaltenen übereinstimmenden Wert.

Die übrigen aus der obigen Zustandsgleichung hervorgehenden kritischen Konstanten sind in der folgenden Tabelle enthalten:

T_k	$27{,}2^0$	(Dewar 31^0, Olszewski 31^0).
p_k	14,4	(Dewar 15,4, Olszewski 13 bis 15).
$\frac{R\,T_k}{p_k\,v_k}$	2,69	(Dewar 2,94).
$\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_k$	4,27	(Dewar 4,5 bis 6,3?).

Die Übereinstimmung in T_k und p_k ist ziemlich gut: vielleicht dürfte bei der großen vorgenommenen Extrapolation nichts Besseres erwartet werden. Auf die schlechte Übereinstimmung in den beiden letzteren Größen der Tabelle braucht bei der Unsicherheit der experimentellen Daten kein großes Gewicht gelegt zu werden.

Es läßt sich nun weiter fragen, welche Werte sich aus der obigen Zustandsgleichung für die spezifischen Wärmen ergeben.

Was diese Größen im Gaszustande anbetrifft, so folgt ihr Wert schon ohne spezielle Berechnung aus unseren früheren allgemeinen Betrachtungen (S. 113 ff.). Den drei Freiheitsgraden des Schwerpunktes entspricht eine spezifische Wärme (c_v) von $3 \times \frac{1}{2} R$: die atomistische Bewegung liefert einen weiteren Betrag von $\frac{1}{2} R$ und die potentielle Energie verbraucht in den oben gemachten speziellen Voraussetzungen ebenso $\frac{1}{2} R$. Es ist also $c_v = \frac{5}{2} R$ und $c_p = c_v + R = \frac{7}{2} R$, so daß $\frac{c_p}{c_v} = 1{,}4$ in Übereinstimmung mit der Erfahrung. Es sei hier noch die Bemerkung hinzugefügt, daß der obige einfache Wert für die Vermehrung der potentiellen Energie nur da gilt, wo dieselbe keine direkte Temperaturfunktion ist: sonst können sich andere Werte ergeben.

Auf die Berechnung von c in den dichten Flüssigkeitszuständen gehen wir nicht ein, da uns die bezüglichen von van Laar verwendeten Formeln nicht unbedenklich erscheinen wollen.

Literatur.

Zustandsgleichungen.

W. J. M. Rankine, Phil. Trans. 144, 336 (1854).

J. P. Joule und Lord Kelvin, Phil. Trans. 152, 579 (1862).

A. Dupré, Ann. chim. phys. (4) 4, 426 (1865).

G. A. Hirn, Ann. chim. phys. (4) 11, 5 (1867).

G. Recknagel, Pogg. Ann., Ergbd. V, S. 563 (1871).

J. D. van der Waals, Kontinuität I. Leipzig 1899 (1873).

R. Clausius, Wied. Ann. 9, 337 (1880); 14, 279 (1881).

G. Schmidt, Wied. Ann. 11, 171 (1880).

H. A. Lorentz, Wied. Ann. 12, 127 (1881).

H. Kamerlingh Onnes, Kon. Akad. Amsterdam 21 (1881) [Arch. Néerl. 30, 101 (1896)].

A. Walter, Wied. Ann. 16, 500 (1882).

E.-H. Amagat, Compt. rend. 94, 847 (1882); 118, 566 (1894); 128, 538 (1899).

E. Sarrau, Compt. rend. 101, 941 (1885).

M. Thiesen, Wied. Ann. 24, 467 (1885).

P. de Heen, Bull. Ac. R. Belg. (3) 14, 46 (1887).

L. Natanson, Kin. Theorie unvollk. Gase. Dorpat 1887; Wied. Ann. 33, 683 (1888); Arch. Genève (3) 28, 112 (1892).

W. Sutherland, Phil. Mag. (5) 24, 113 (1887); 35, 211 (1893).

Ch. Lagrange, Bull. Ac. R. Belg. (3) 15, 171 (1888).

A. Violi, Rend. R. Acc. dei Lincei 4, 285, 316, 462, 513 (1888).

Ch. Antoine, Compt. rend. 108, 896 (1889); 110, 131, 1122 (1890); 112, 284 (1892).

P. G. Tait, Proc. R. S. Ed. 16, 65 (1889); 18, 265 (1891); Trans. R. S. Ed. 36, 257 (1892).

A. J. Swart, Dissertation. Amsterdam 1890; Beiblätter 15, 339 (1891).

N. Schiller, Wied. Ann. 40, 149 (1890).

G. Jäger, Wien. Ber. 99, 1028 (1891); 101, 1675 (1892); 105, 15, 97 (1896).

A. Battelli, Ann. chim. phys. (6) 25, 38 (1892).

M. Brillouin, Journ. de phys. (3) 2, 113 (1893).

B. Weinstein, Wied. Ann. 54, 544 (1895).

J. Rose Innes, Phil. Mag. (5) 44, 76 (1897); 45, 102 (1898).

L. Boltzmann, Gastheorie II, S. 153, 1898.

L. Boltzmann und H. Mache, Wied. Ann. 68, 350 (1899).

M. Reinganum, Dissertation. Göttingen 1899; Arch. Néerl. (2) 5, 574 (1900); Drudes Ann. 6, 533 (1901).

C. Dieterici, Wied. Ann. 69, 685 (1899); Drudes Ann. 5, 51 (1901).

Vgl. darüber J. J. van Laar, Arch. Teyler (2) 7, 185 (1901).

O. Tumlirz, Wien. Ber. 108, 1058 (1899); 111, 524 (1902).

G. P. Starkweather, Am. J. of Science (4) 7, 129 (1899).

H. L. Callendar, Proc. R. S. L. 67, 266 (1900).

D. Berthelot, Arch. Néerl. (2) 5, 417 (1900).

J. D. van der Waals, Zeitschr. phys. Chem. 38, 257 (1901).

H. Kamerlingh Onnes, Commun. Leiden, Nr. 71, 74 (1901); Arch. Néerl. (2) 6, 874 (1901).

G. Mie, Drudes Ann. 11, 657 (1903).

J. B. Goebel, Zeitschr. phys. Chem. 47, 471; 49, 129 (1904).

M. v. Smoluchowski, Boltzmann-Festschr., S. 626. Leipzig 1904.

A. Batschinski, Ann. d. Phys. 19, 310 (1906); 21, 1001 (1906).

NAMENREGISTER.

A.

B.

C.

D.

M.

N.

O.

P.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

Y.

Z.